ÜBER DEN EINFLUSS DER STELLUNG
VON
METHYL- UND NITROGRUPPEN
ZUM
METHANKOHLENSTOFF AUF DEN FARBCHARAKTER DER TRIPHENYLMETHAN-FARBSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 29. JUNI 1904

VON

OTTO RUNGE

AUS NÜRNBERG.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1904.

ÜBER DEN EINFLUSS DER STELLUNG

VON

METHYL- UND NITROGRUPPEN

ZUM

METHANKOHLENSTOFF AUF DEN FARBCHARAKTER DER TRIPHENYLMETHAN-FARBSTOFFE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 29. JUNI 1904

VON

OTTO RUNGE

AUS NÜRNBERG.

ACAD. LUGD.BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER KGL. UNIVERSITÄTSDRUCKEREI VON H. STÜRTZ.

1904.

MEINEN LIEBEN ELTERN

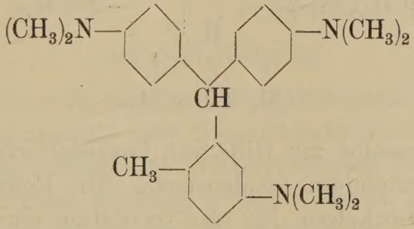
IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

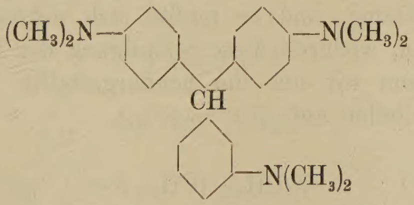
Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Dr. F. Reitzenstein im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Diesem meinem hochverehrten Herrn Lehrer spreche ich für die Bemühungen und Ratschläge bei der Ausführung nachstehender Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure stellten Traumann und Reitzenstein[1]) die Leukobase



her, welche bei der Oxydation ein sehr reines intensives Blaugrün lieferte. Eine Verbindung von der Konstitution



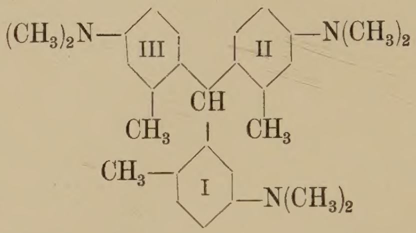
ist von O. Fischer und Ziegler[2]) beschrieben, dieselbe gibt bei der Oxydation ein Dunkelgrün. Der Einfluß einer zum Fundamentalkohlenstoff orthoständigen Methylgruppe ist somit klar gegeben und besteht im Hinüberziehen des Tones nach Blau. Gleichzeitig gewinnen im angeführten Beispiel Intensität und Reinheit des Farbstoffes.

---

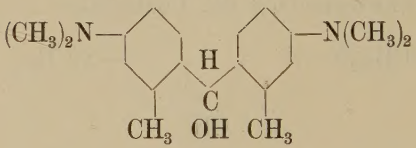
1) D.R.P. 149 322.

2) O. Fischer u. Ziegler, Ber. XIII, 673.

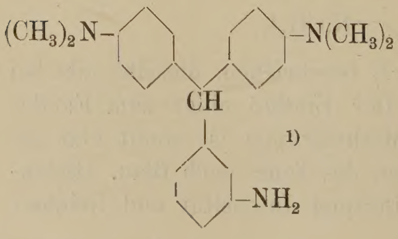
Ich legte mir nun die Frage vor, wie zwei weitere zum Methankohlenstoff orthoständige Methylgruppen, auf die Kerne II und III verteilt, auf den Farbcharakter einwirken würden.



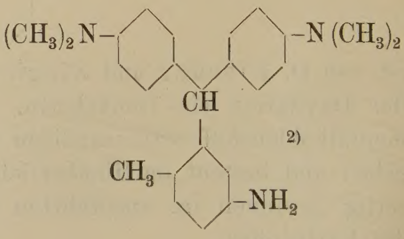
Eine Verbindung dieser Art stellte ich mir dar, indem ich ein Hydrol



bereitete, und dasselbe mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure mit Dimethylparatoluidin kondensierte. Die Erwartung, aus der so gewonnenen Leukobase bei der Oxydation ein besonders farbkräftiges Blaugrün mit nach Blau gezogenem Ton zu erhalten, wurde in keiner Weise erfüllt. Es resultierte eine schwach blaugrüne Farbstofflösung, und es mußte sich notwendigerweise die Frage aufdrängen, wodurch diese Schädigung der Nüance zustande gekommen. Bauen wir uns die neudargestellte Verbindung aus bekannten Einzelteilen auf.



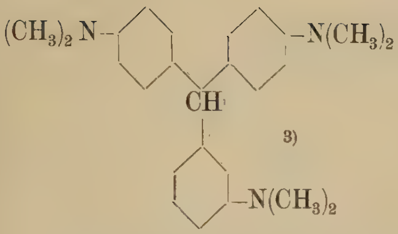
1)



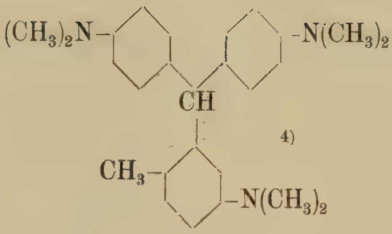
2)

---

1) O. Fischer, Ber. XIII, 673.
2) Noelting, Ber. XXIV, 3127.

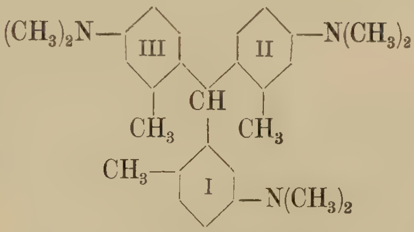


[3]



[4]

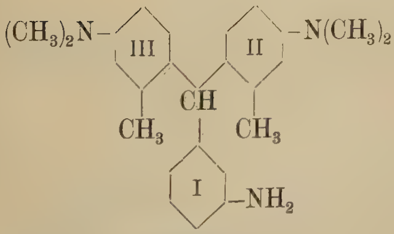
Die von mir dargestellte Verbindung



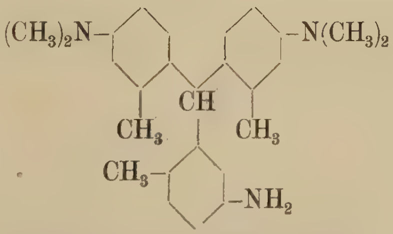
schwach blaugrün

mit zwei weiteren orthoständigen Methylgruppen hat im Vergleich zu der von Traumann und Reitzenstein dargestellten Verbindung eine uns erkennbare Schädigung des Farbcharakters erfahren. Hier ist diese Wirkung erfolgt dadurch, daß zwei Methylgruppen in die Kerne II und III hinzutreten. Der umgekehrte Weg führt zum nämlichen Resultat.

Tabelle 1.



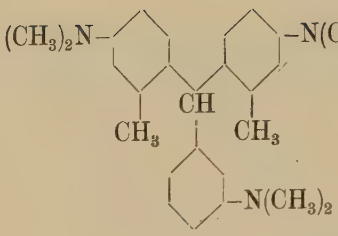
Stumpfes graugrün (Nölting)



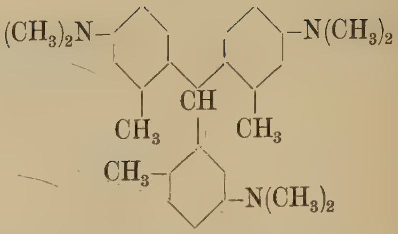
graugrün (von mir dargestellt)

---

[3] O. Fischer, Ber. XIII, 673.
[4] D.R.P. 149 322.



hellgrün

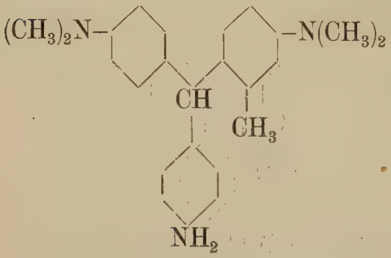


sehr schwach blaugrün.

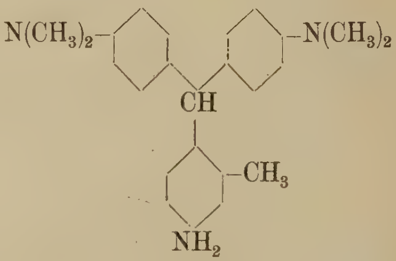
(Die beiden letzgenannten Leukokörper wurden ebenfalls von mir hergestellt.)

Bevor ich auf die Frage nach der Ursache der Schädigung des Farbcharakters durch den weiteren Eintritt von orthoständigen Methylgruppen näher eingehe, will ich die durch die Literatur bekannten Beispiele zur Betrachtung heranziehen, die den Einfluß orthoständiger Methylgruppen illustrieren.

Noelting ist im Verein mit seinen Schülern diesen Fragen in eingehender Weise näher getreten und zu einer Reihe wichtiger Resultate geführt worden. Er fand, daß Triamidotriphenylmethanderivate, in welchen eine Methylgruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff und folglich in Metastellung zu einer Amidogruppe steht, sich durch Oxydationsmittel in Farbstoffe überführen lassen[1]) und daß die Metastellen in einem der drei Benzolkerne des Triamidotriphenylcarbinols durch Methylgruppen besetzt sein können, ohne daß deshalb der Farbcharakter beeinträchtigt oder sogar stark in der Nüance beeinflußt wird[2]).

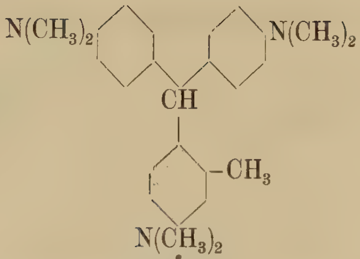


Violett, dem Methylviolett nahestehend



Blau

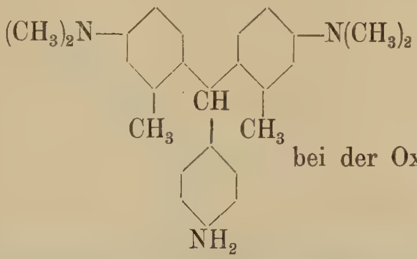
1) Noelting, Ber. XXII, 2573.
2) Noelting, Ber. XXII, 2580.



Violett

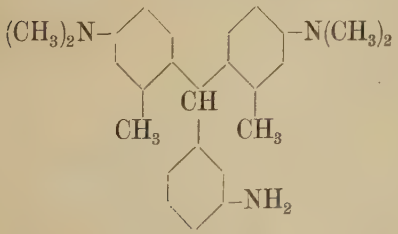
Früher bereits hat Kock[1]) unter O. Fischers Leitung ein Tetramethyltriamidophenylditolylmethan

Tabelle 2.

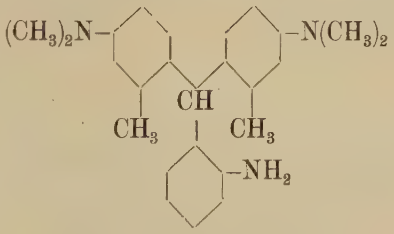


bei der Oxydation violett

dargestellt und Noelting[2]) erhielt nach dem gleichen Verfahren die Meta- und Orthoverbindung.



Grün



Schwach grünblau.

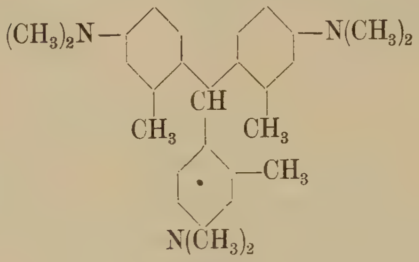
Auf Grund der Resultate, die Noelting selbst gewonnen, sowie der von O. Fischer (Kock) angeführten, suchte Noelting Triphenylmethanderivate zu erhalten, in welchen in allen drei Kernen der Wasserstoff in Metastellung zur Amidogruppe und

---

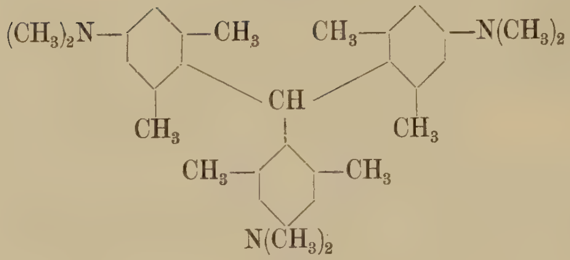
1) Kock, Ber. XX, 1562.

2) Noelting, Ber. XXIV, 538.

folglich in Ortho- zum Fundamentalkohlenstoff durch Methyl substituirt wäre.



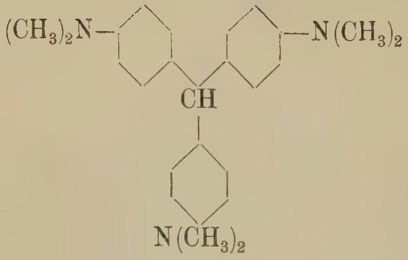
Blau



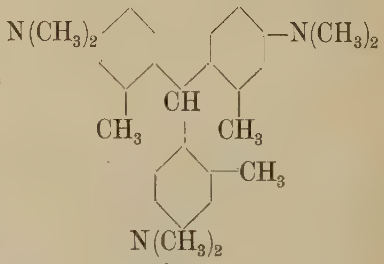
Grün.

Das Ergebnis der Untersuchung war, daß drei Methylgruppen in Metastellung zur Amidogruppe das violette Hexamethylrosanilin in ein Blau, sechs dagegen in ein Grün überführen:

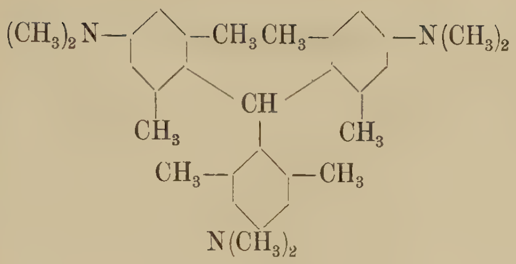
Tabelle 3.



Violett

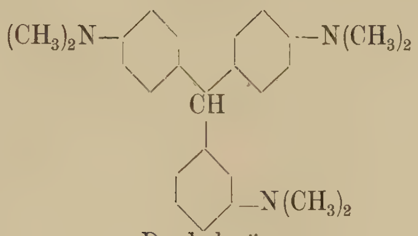


Blau



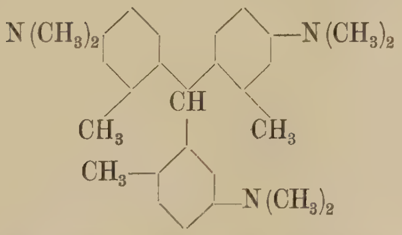
Grün.

In ähnlicher Weise konnte erwartet werden, daß von der Verbindung



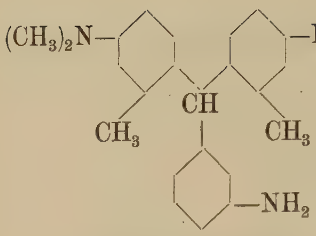
Dunkelgrün

ausgehend, durch Eintritt dreier orthoständiger Methylgruppen

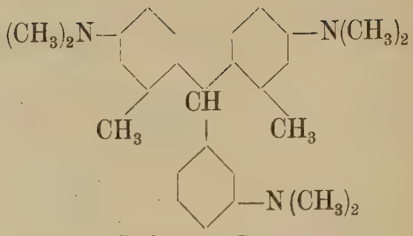


die Nüance von Dunkelgrün nach Blau verschoben wird. Die Wirkung der drei orthoständigen Methylgruppen ist indessen so, daß nur eine sehr schwach blaugrüne Nüance zustande kommt, und daß der ganze Farbcharakter geschwächt erscheint.

Suchen wir nunmehr den Gründen, die zu dieser Schädigung führen, näher zu treten und gehen wir dabei wiederum von nachstehenden Verbindungen aus:

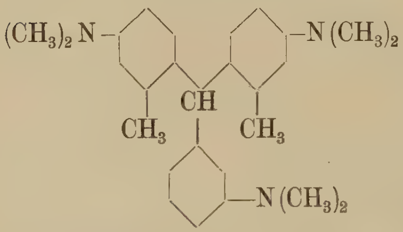


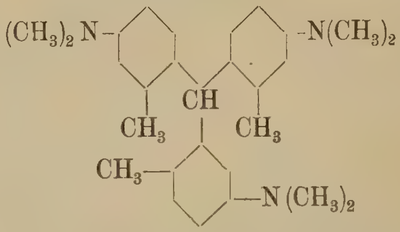
Stumpfes Grün



Reineres Grün.

Mit dem Hinzutreten einer Methylgruppe in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff und mithin in Parastellung zur Dimethylamidogruppe sollte der Berechnung nach wie erwähnt ein sehr intensives Blaugrün

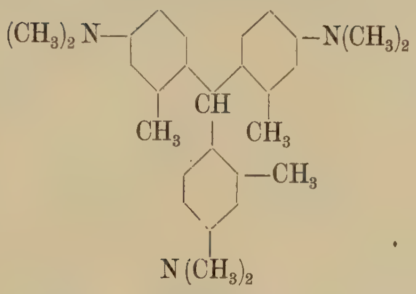




mit besonders nach Blau gezogenem Ton entstehen. Die Schädigung der Nüance muß durch das dritte Methyl, das Parastellung zur Dimethylamidogruppe einnimmt, erfolgt sein und zwar unter dem gleichzeitigen Einfluß zweier schon vorhandener Methyle in Metaposition zu den Dimethylamidogruppen. Man ist versucht, eine Einwirkung zweier Systeme, nämlich eines Systems „Methylmetadimethylamido“ und eines „Methylparadimethylamido“ anzunehmen, wobei die Wirkung des ersteren Systems die überwiegendere ist. Daß diese Ausführung nicht der Begründung entbehrt, erhellt aus folgendem: Hexamethyltriamidotritolylmethan[1])

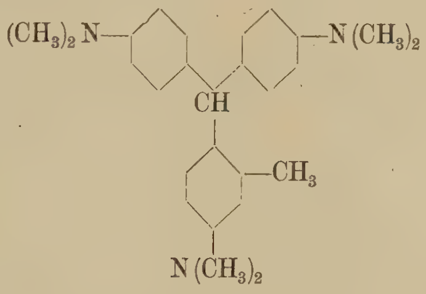
[1]) Noelting, Ber. XXIV, 561.

Tabelle 4.



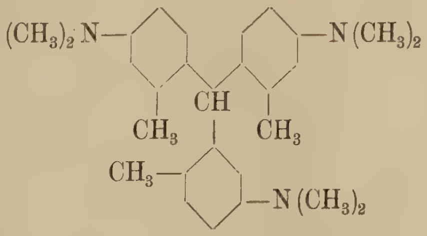
I.

gibt oxydiert ein Hellblau ohne besondere Intensität. Hexamethyltriamidodiphenyltolylmethan



II.

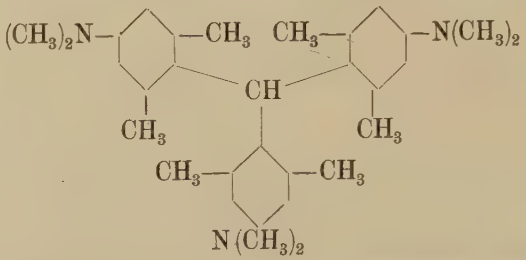
gibt bei der Oxydation ein intensives Violett. Die Intensität hat bezüglich Formel I in Vergleich zu Formel II durch das Mehr zweier Methylgruppen sicher nicht gewonnen. Immerhin wäre Produkt I noch ein brauchbarer Farbstoff. In letzterem haben wir die drei gleichen Systeme Methylmetadimethylamido, während in der von mir erhaltenen Verbindung



zwei Systeme, Methylmeta- und Methylparadimethylamido zu konstatieren sind. In beiden sind wohl die 3 Methylgruppen in Ortho-

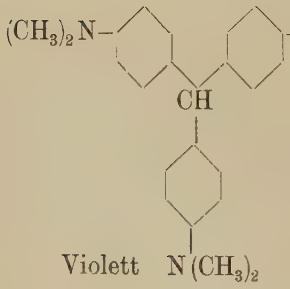
stellung zum Fundamentalkohlenstoff, eine nimmt jedoch in Bezug auf eine Dimethylamidogruppe eine Sonderstellung (para) ein.

Das von Noelting hergestellte Hexamethyltriamidotrixylmethan

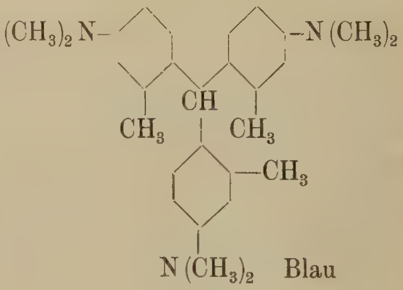


schmiegt sich dem eben Gesagten an. In diesem sind die sechs zum Fundamentalkohlenstoff in Orthostellung befindlichen Methylgruppen auf die sechs gleichen Systeme Methylmetadimethylamido verteilt. Mit der steigenden Zahl solcher Metasysteme geht ein Rückgang der Farbe von Violett über Blau nach Grün Hand in Hand.

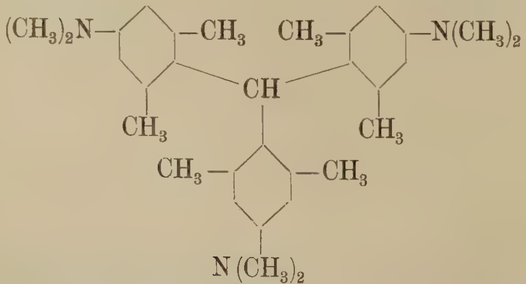
(Siehe Tabelle 3.)



Violett



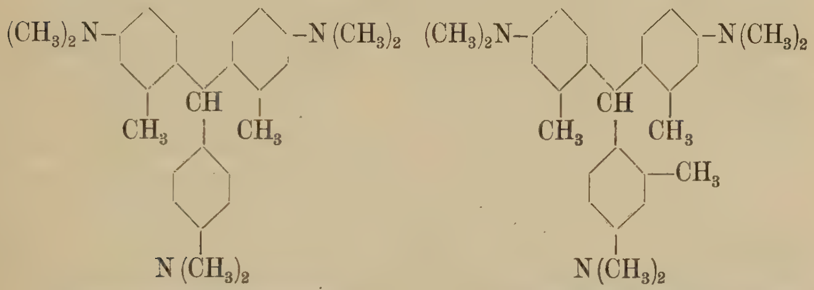
Blau



Grün

Von all den aus dem von mir dargestellten Tetramethyldiamidoditolylhydrol zur Oxydation gebrachten Leukobasen zeigen nur zwei wirklichen Farbcharakter, nämlich das Kondensationsprodukt des Tolylhydrols mit Dimethylanilin und Dimethylmetatoluidin in Salzsäure.

Tabelle 5.



Das von mir gewonnene, auf die Schädigung des Farbcharakters hinweisende Resultat bei der Kondensation des Tolylhydrols mit Dimethylparatoluidin in Schwefelsäure veranlaßte mich, die Untersuchung auf eine ganze Reihe von Aminen auszudehnen und die dadurch erzielten Färbungen den aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol mit den gleichen Aminen gewonnenen gegenüber zu stellen. Zur Ausführung wurden folgende Kondensationen gebracht, wobei zu bemerken ist, daß mit dem Tetramethyldiamidobenzhydrol verschiedene Kondensationen schon früher ausgeführt worden sind, welche sich jedoch nur einer notdürftigen oder gar keiner Beschreibung erfreuen, da die entsprechenden Leukobasen meist nur als Mittel zum Zweck, zur Darstellung von Farbstoffen dienten. In der beistehenden Tabelle sind die von mir neu dargestellten Leukokörper mit einem Stern bezeichnet, bei den bereits erwähnten findet sich die Literaturangabe.

1. Kondensationen mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

a) in Schwefelsäure:

Anilin [1])
Dimethylanilin *

b) in Salzsäure:

Anilin (Nathansen & Müller)
Dimethylanilin [2])

1) D.R.P. 27032, nicht beschrieben.
2) D.R.P. 27032.

a) in Schwefelsäure:	b) in Salzsäure:
Orthotoluidin [1])	Orthotoluidin [2])
Metatoluidin *	Metatoluidin *
Paratoluidin [3])	Paratoluidin [3])
Monomethylorthotoluidin *	—
Monaethylparatoluidin *	Monaethylparatoluidin *
Dimethylorthotoluidin [4])	Dimethylorthotoluidin [4])
Dimethylmetatoluidin *	Dimethylmetatoluidin *
Dimethylparatoluidin *	Dimethylparatoluidin *
Diaethylmetatoluidin *	—
—	Orthoxyluidin *
—	Metaxylidin *
—	Paraxylidin [5])
Paranitrotoluol [6])	—
Orthonitroparatoluidin *	Orthonitroparatoluidin *
Paranitroorthotoluidin *	Paranitroorthotoluidin *
o-Nitrodimethyl-p-Toluidin *	o-Nitrodimethyl-p-Toluidin *
p-Nitrodimethyl-o-Toluidin *	p-Nitrodimethyl-o-Toluidin *

2. Mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol.

Dimethylmetatoluidin *	—
Diäthylmetatoluidin *	Diäthylmetatoluidin *
Diäthyl-p-Toluidin *	—

3. Mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Anilin [7]) *	Anilin *
Dimethylanilin *	Dimetylanilin [8]) *
Orthotoluidin *	Orthotoluidin *

[1]) D.R.P. 109664.

[2]) D.R.P. 27032 und 96230 erwähnt.

[3]) Noelting, Ber. XXIV, 3127, 3130.

[4]) D.R.P. 27032 erwähnt.

[5]) Noelting, Ber. XXIV, 3134.

[6]) D.R.P. 63743, nicht näher beschrieben.

[7]) Von Noelting aus Nitrobenzaldehyd, Dimethyl-m-toluidin und Reduktion erhalten.

[8]) Von Noelting aus Dimethyl-p-amidobenzaldehyd und Dimethyl-m-toluidin.

a) in Schwefelsäure:

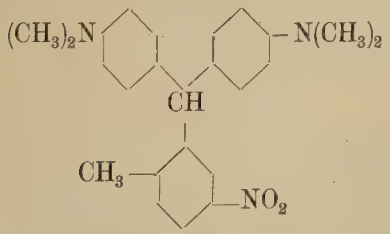
Metatoluidin *
Paratoluidin *
Monäthyl-p-Toluidin *
Dimethylorthotoluidin *
Dimethylmetatoluidin *
Dimethylparatoluidin *
Orthoxylidin *
Metaxylidin *
Paraxylidin *
Orthonitroparatoluidin *
Paranitroorthotoluidin *

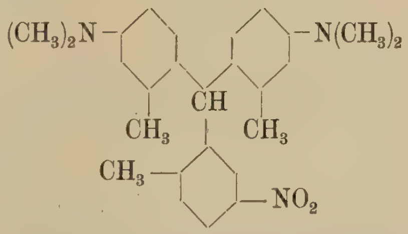
b) in Salzsäure:

Metatoluidin [1]) *
Paratoluidin *
Monaethyl-p-Toluidin *
Dimethylorthotoluidin *
Dimethylmetatoluidin [2]) *
Dimethylparatoluidin *
Orthoxylidin *
Metaxylidin *
Paraxylidin *
Orthonitroparatoluidin *
Paranitroorthotoluidin *

Eine Übereinstimmung des Resultates zeigen die Kondensationen der beiden Hydrole mit Dimethyl-p-Toluidin und Paranitrotoluol. In beiden Fällen ist durch das Hinzutreten zweier weiterer orthoständiger Methylgruppen eine bedeutende Schwächung bezw. Vernichtung des Farbcharakters zu verzeichnen.

Tetramethyldiamidobenzhydrol gibt mit Paranitrotoluol das bekannte Türkisblau [3]), einen wertvollen blaugrünen Farbstoff, das mit dem Tetramethyldiamidoditolhydrol erhaltene Produkt dagegen ein wertloses Produkt ohne Intensität





Hier handelt es sich um zwei Metametyldimethylamidosysteme und ein System Methylparanitro. Wie von O. Fischer und Schmitt [4]) gefunden wurde, übt die Nitrogruppe für sich keinen besonderen Einfluß auf den Farbcharakter aus. Befindet sie sich

---

1) Von Noelting aus Orthoameisensäureäther, Dimethyl-m-toluidin und Anilin.

2) Von Noelting aus Orthoameisensäureäther und Dimethyl-m-toluidin

3) D.R.P. 63 743.

4) O. Fischer und Schmitt, Diss. p. 11, s. a. Jules Demant, Diss. Basel 1903, p. 63.

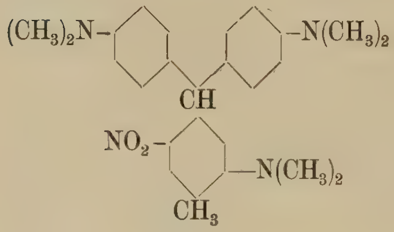
in Orthostellung zur Karbinolgruppe, so wird der Farbton etwas von Grün nach Blau gezogen; befindet sie sich in Metastellung, bleibt der Farbton unverändert, während sie in Parastellung eine gelbere Nüance bewirkt.

Der Einfluß, der hier von der Nitrogruppe im Verein mit einer Methylgruppe ausgeübt wird, gab mir Veranlassung, denselben zu prüfen, wenn noch außerdem eine Amido- oder Dialkylamidogruppe hinzukommt. Behufs dessen kondensierte ich die beiden Hydrole mit verschiedenen Nitrotoluidinen.

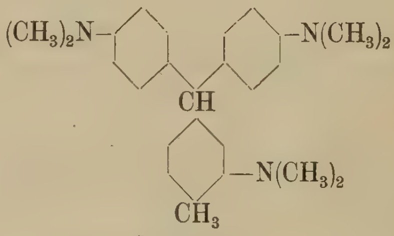
Das Resultat der Untersuchung ist folgendes:

1. Nitrogruppe orthoständig. Der Ton wird von dunkelgrün nach hellgrün verschoben.

Tabelle 6.



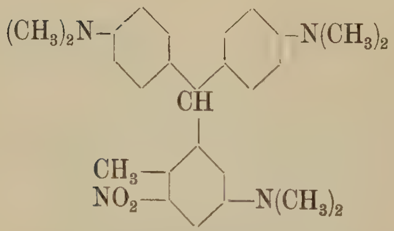
hellgrün



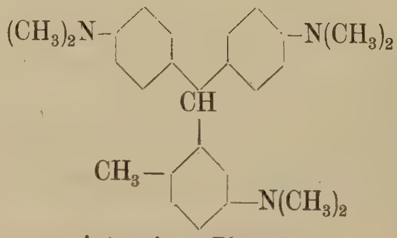
dunkelgrün

2. Nitrogruppe metaständig.

Tabelle 7.



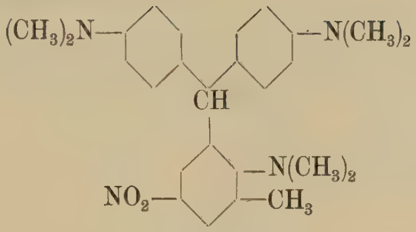
helles Blaugrün



intensives Blaugrün

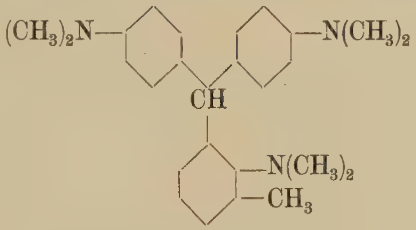
Die Nitrogruppe in Metastellung hat den Farbton herabgemindert.

Für die Verbindung

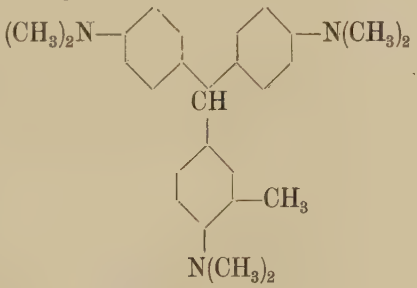


violett

fehlt die Vergleichstype

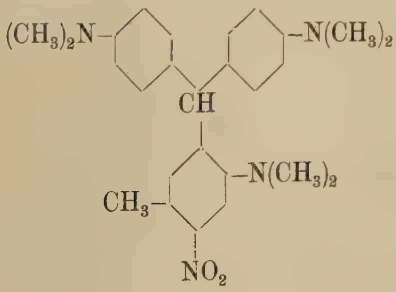


Die Nüance ist fast genau wie von

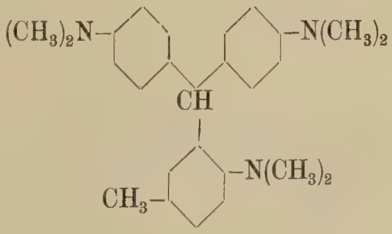


3. Nitrogruppe paraständig:

Tabelle 8.



blau



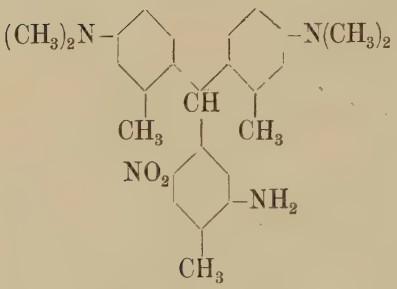
rotstichiges Blau.

Die parastândige Nitrogruppe hat das rotstichige Blau in ein reineres Blau verwandelt.

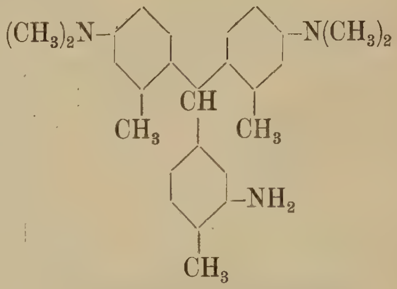
Einige nach gleicher Richtung zielende Versuche wurden mit dem Tetramethyldiamidoditolylhydrol ausgeführt.

1. Nitrogruppe orthoständig:

Tabelle 9.



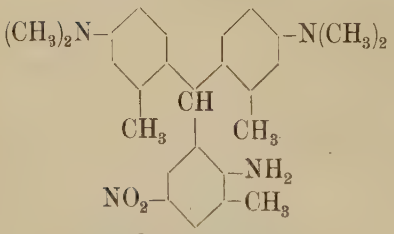
schwach bräunlich



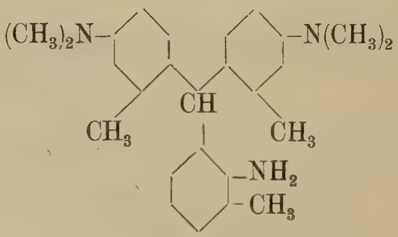
mißfarbenes Graugrün.

Die sonst der Nitrogruppe in Orthostellung zukommende Fähigkeit, den Ton von Grün nach Blau zu ziehen[1], ist völlig zu Verlust gegangen beeinflußt durch die Mitwirkung der zwei Metasysteme Methylmetadimethylamido.

2. Mitrogruppe metaständig



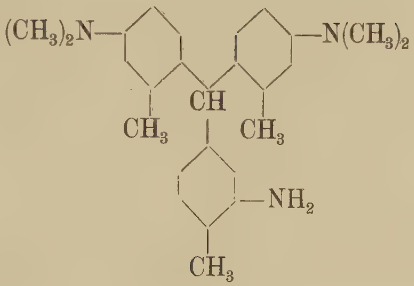
erdig graugrün



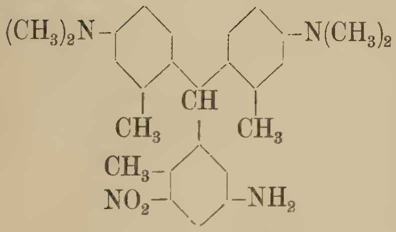
fehlt.

[1]) Schmitt, Diss. p. 11.

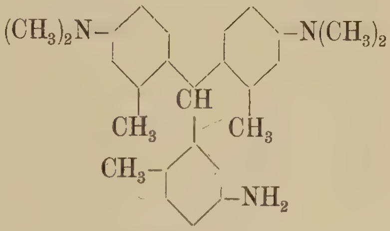
Die Nüance ist fast wie



(Siehe Tabelle 10.)



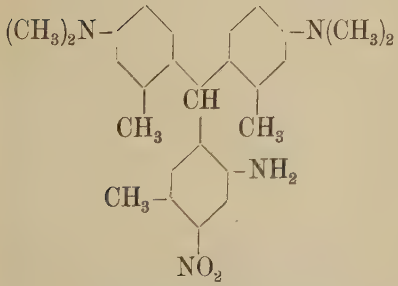
schwach bräunlich



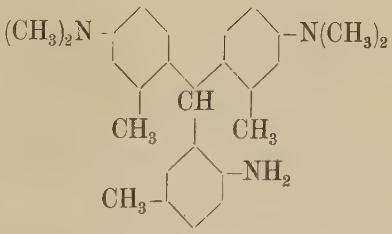
erdig graugrün.

3. Nitrogruppe paraständig.

(Siehe Tabelle 11.)



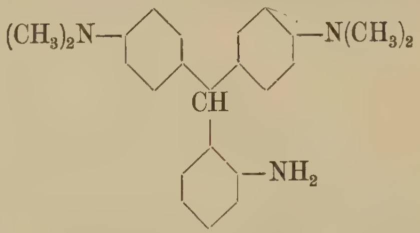
schwach graugrün



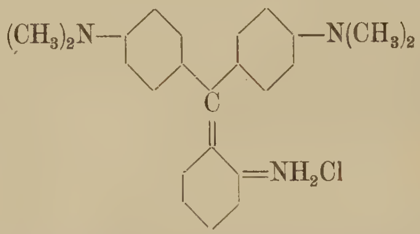
schwach blaugrün erdig.

Es soll wenigstens nicht unterlassen werden, auf die bei der Oxydation der Leukobasen ungeschützt gebliebenen orthoständigen Amidogruppen hinzuweisen. In denjenigen Fällen, wo die Amidogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff steht, müßte man, um einen richtigen Einblick in die bei der Oxydation sich er-

gebenden Nüancen zu gewinnen, vor derselben die Amidogruppe acetylieren und nach der Oxydation wieder abspalten. Dies wird am besten illustriert an dem von Otto Fischer[1]) aus Orthonitrobenzaldehyd durch Kondensation mit Dimethylanilin und nachherige Reduktion erhaltenem Kondensationsprodukt,



das bei direkter Oxydation ein dunkles Blau liefert. Acetyliert man aber die Amidogruppe vorher, oxydiert und spaltet die Acetylgruppe wieder ab, so ist die Nüance grün mit blauem Stich und dürfte letztere als die eigentliche Nüance zu betrachten sein. Es wäre bei direkter Oxydation die Möglichkeit eingetretener orthochinoider Bindung nicht ausgeschlossen.

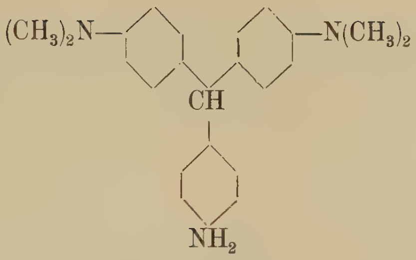


Zu besonderem Verweilen lud das Resultat der Kondensationen des Tetramethyldiamidobenzhydrols, sowie des Tetramethyldiamidoditolylhydrols mit Anilin sowohl in Schwefelsäure als in Salzsäure ein.

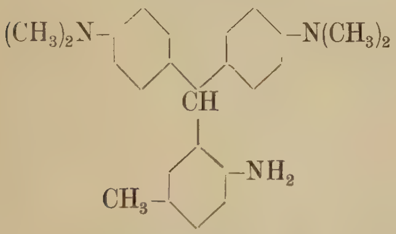
Von Kern[2]) rührt die Beobachtung her, daß sich Hydrole mit primären, sekundären und tertiären Aminen zu Triphenylmethanderivaten kondensieren und daß der Eingriff in Parastellung zur Amidogruppe erfolgt. Demnach steht bei der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin in Salzsäure die Formel

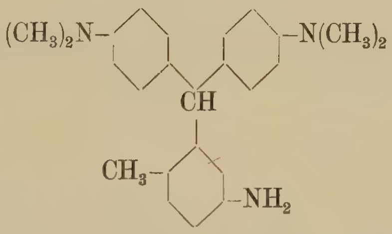
---

1) O. Fischer, Ber. XV, 682 u. XVII, 1889.
2) Kern, D.R.P. 27032.

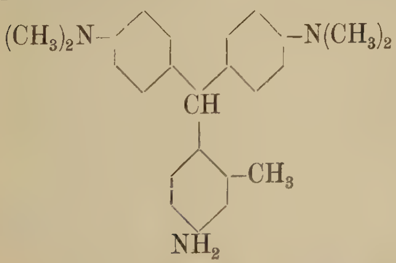


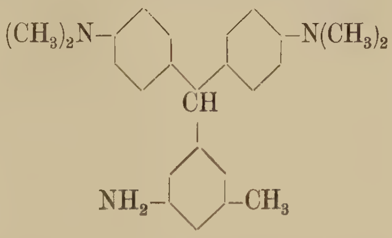
Über den Kondensationsvorgang in konzentrierter Schwefelsäure findet sich keine Angabe. Für parasubstituierte Amine hat Noelting die Sachlage geklärt.





Für metamethylierte, parafreie Amine ergab sich nach Noelting[1]) daß sie sich in Salzsäure so kondensieren, daß der Eingriff an der zur Amidogruppe freien Parastellung erfolgt. In Schwefelsäure dagegen dürfte der Verlauf so sein, daß Amido- und Methylgruppe in Metastellung zum Methankohlenstoff befindlich sind.





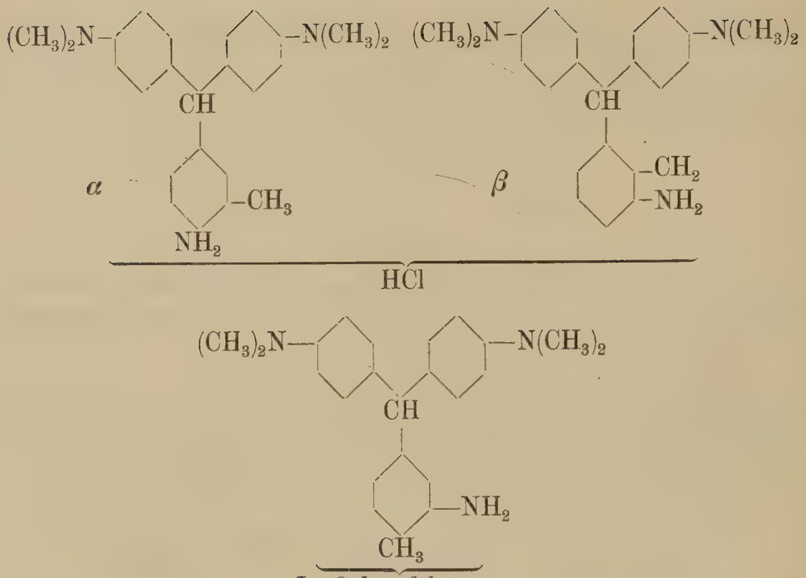
Den parafreien Aminen haben sich noch die Orthotoluidine anzureihen, die in Salzsäure[2]) und Schwefelsäure[3]) kondensiert gleichfalls zu verschiedenen Leukokörpern führen.

---

1) Noelting, Ber. XXII, 2580.

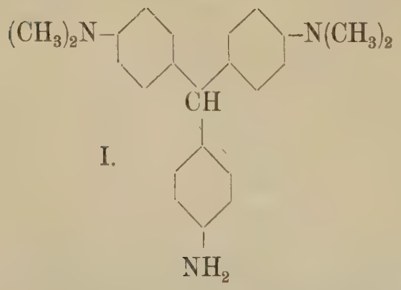
2) D.R.P. 96 230.

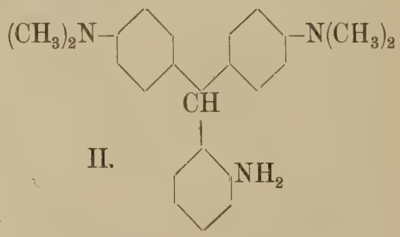
3) D.R.P. 109 664.



In Schwefelsäure.

Tetramethylparaleukanilin, wie es durch Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Salzsäure erhalten werden soll, gab mir den Schmelzpunkt ca. 65°. Dieser Befund deckte sich mit den Angaben von Nathanson und Müller[1]), die denselben Schmelzpunkt eruierten. Sie vertraten die Ansicht, daß die Leukobase nicht nach Formel I, sondern nach II

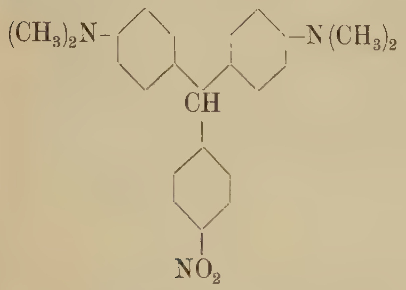


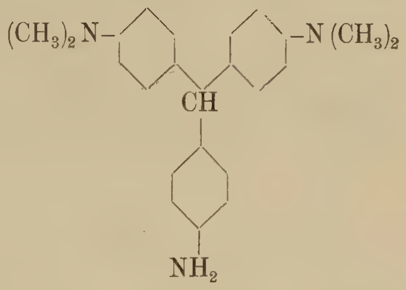


konstituiert sei. War ihre Anschauung richtig, daß die Leukobase nicht nach Formel I konstituiert sein könne, weil die aus Paranitrobenzaldehyd durch Kondensation mit Dimethylanilin und Re-

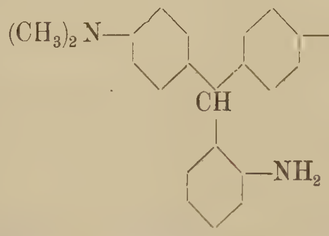
[1]) Nathanson u. Müller, Ber. XXII, 1888.

duktion erhaltene Leukobase nach Otto Fischer[1]) den Schmelzpunkt 151—152° zeigt,





so war aber auch ihre Ansicht, daß es eine orthoamidierte Leukobase sei, nicht richtig, denn Otto Fischer und Karl Schmidt[2]) erhielten aus Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin und Reduktion der Nitroleukobase eine Verbindung, welche zweifellos die Konstitution



besitzt, und der dieser zukommende Schmelzpunkt wurde 134—135° gefunden. Der Einwand, daß Nathanson und Müller unreines Material hatten, und dieses letztere die erhebliche Schmelzpunktsdifferenz verschuldet habe, muß für das von mir benützte tadellose, auf elektrolytischem Wege gewonnene Hydrol sicherlich in Wegfall kommen. Weit näher lag die Annahme, daß die Kondensation wie beim Orthotoluidin[3]) nicht in einem Sinne verlaufen sei und hiefür ergaben sich beim weiteren Eingehen zwingende Anhaltspunkte.

Zunächst stellte ich nach Otto Fischers Angaben die Kondensationsprodukte von Dimethylanilin und Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyd dar, reduzierte die Nitroleukobasen und oxy-

---

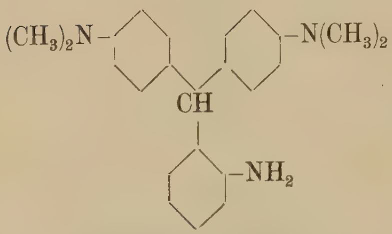
1) O. Fischer, Ber. XIV, 2527.

2) O. Fischer u. K. Schmidt, Ber. XVII, 1891.

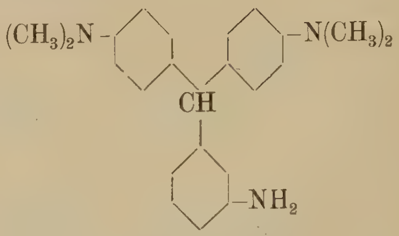
3) D.R.P. 96230.

dierte, um eine genaue Anschauung von der Farbnüance der drei isomeren Verbindungen zu erhalten.

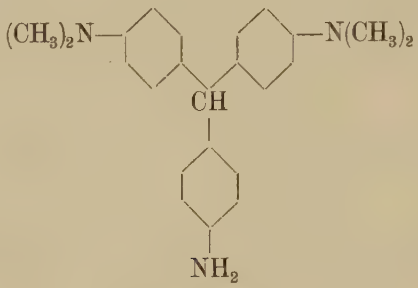
(Wie Tabelle 2.)



Intensives Blau



Grün

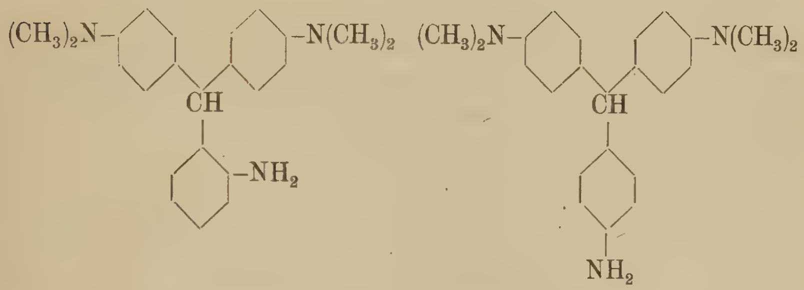


Violett.

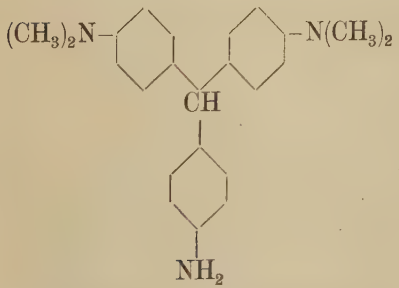
Nunmehr führte ich die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin in konzentrierter Schwefelsäure aus und oxydierte zur Farbstofflösung, die eine intensiv blaue Farbe besaß. Als ich etwas von dieser blauen Lösung auf Filtrierpapier goß, zeigte sich die Bläuung scharf von einem roten und grünen Rand umzogen. Die Kondensation mußte also in verschiedenen Richtungen verlaufen sein. Die hier auftretende Farbenzusammenstellung ist genau die der drei von Otto Fischer aus den Nitrobenzaldehyden durch Kondensation, Reduktion und schließliche Oxydation gewonnene. Die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin verläuft also anscheinend in diesen drei Richtungen, wenn man in konzentrierter Schwefelsäure kondensiert, und als Hauptprodukt entsteht hierbei die Orthoverbindung. Der Richtigkeit dieser Ansicht wird am besten Nachdruck verliehen, wenn man in der Tabelle die Färbungen von den Kondensationsprodukten aus Orthonitrobenzaldehyd bezw. Tetramethyldiamido-

benzhydrol mit Anilin in konzentrierter Schwefelsäure vergleicht, wobei der stumpfe grünblaue Ton der letzteren Verbindung sofort auffällt im Vergleich zu dem dunklen Blau der ersteren.

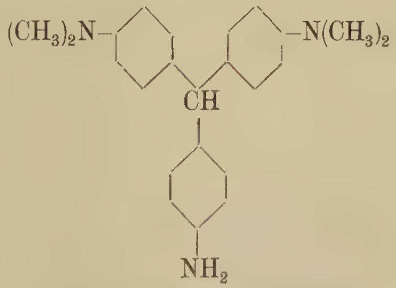
Bei der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin in Salzsäure wird, wie im experimentellen Teil ausführlicher dargelegt wird, neben der Bläuung immer nur ein roter Rand konstatiert, ein Zeichen, daß die Kondensation in zweierlei Richtungen verläuft und zwar



wobei die Paraverbindung das Hauptprodukt bildet. Das Fehlen des metaamidierten Teiles, also der grün gebenden Komponente, erklärt gleichzeitig das reinere Blau als das durch die Schwefelsäurekondensation erhältliche. Andererseits gibt der Vergleich (siehe Farbtabelle) mit dem aus Paranitrobenzaldehyd gewonnenen Farbstoff wiederum den deutlichen Beweis, daß es sich um keinen reinen Farbton, sondern um eine Mischung handelt.

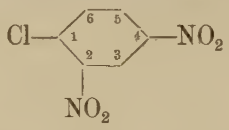


Aus p-Nitrobenzaldehyd, violett



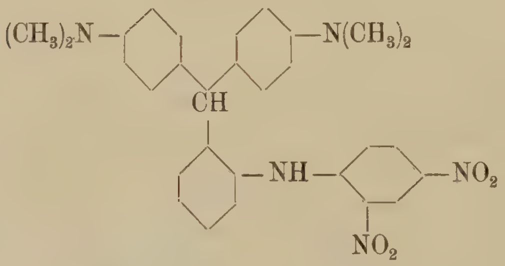
Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in HCl, Hauptprodukt, stumpfes Blau.

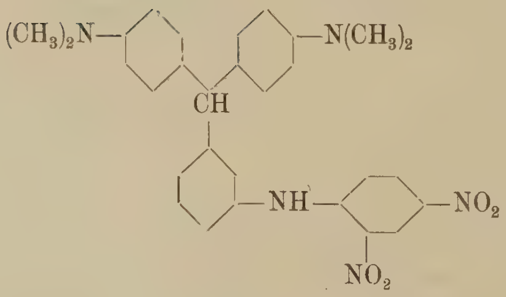
Um weitere Stützen beizubringen für die Ansicht, daß die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Salz- und Schwefelsäure nach verschiedenen Richtungen verläuft, wurden von den beiden erhaltenen Leukobasen die Kondensationsprodukte mit 1, 2, 4 Chlorbinitrobenzol

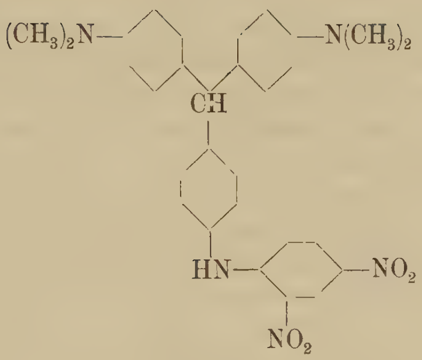


bereitet und vorher wieder mit den drei aus den Nitrobenzaldehyden durch Reduktion gewonnenen Leukokörpern die gleichen Kondensationen zur Ausführung gebracht

(siehe Tabelle 17.)

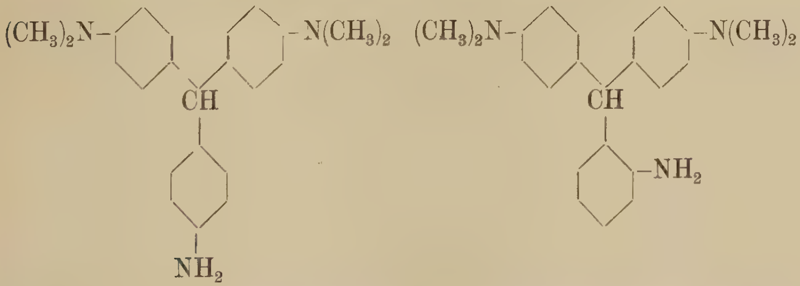






[1])

Diese drei Leukoverbindungen wurden der Oxydation unterworfen. Der Ortholeukokörper verdickt hierbei durch Ausscheidung eines in Wasser unlöslichen Produktes, die Metaverbindung zeigte keine Spur von Verdickung und lieferte eine smaragdgrüne Lösung, der Paraleukokörper hingegen wurde beim Oxydationsvorgang verdickt. Nachdem hier die Verhältnisse klargelegt waren, wurden die Tetramethyldiamidobenzhydrolkondensationsprodukte von Anilin in Salz- und Schwefelsäure ebenso mit 1, 2, 4 Chlorbinitrobenzol behandelt und oxydiert. Die bei der Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Schwefelsäure erzeugte Leukobase, die nach dem Entwickelten aus



besteht, gab nach der Vereinigung mit Chlorbinitrobenzol und darauffolgender Oxydation ein Produkt, das verdickt. Die mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure erzeugte Leukobase, welche die

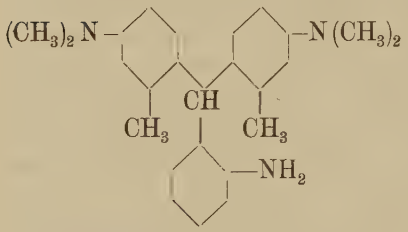
---

[1]) Es sei hier erwähnt, daß bereits von Noelting Leukobasen mit Chlorbinitrobenzol kombiniert wurden. Die Literatur, welcher nähere Angaben hierüber enthält, Zeitschrift für chem. Großgewerbe 3, 839, konnte jedoch nicht beschafft werden.

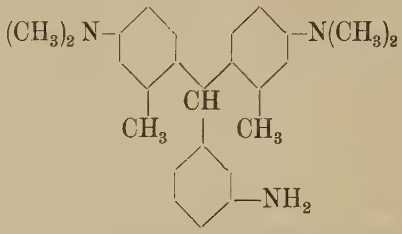
drei Amidoverbindungen zusammen und den Ortholeukokörper als Hauptprodukt enthält, verdickt ebenfalls, wie das nicht anders zu erwarten ist; denn von dem nicht verdickten Metaprodukt ist im Vergleich zu den zwei anderen Bestandteilen jedenfalls nur wenig vorhanden, und in keinem Fall so viel, um die Verdickung aufzuheben.

Dieselben Versuche wurden mit dem Tetramethyldiamidoditolylhydrol angestellt. Zur Orientierung wurden wieder die drei Nitrobenzaldehyde mit Dimethylmetatoluidin kondensiert, die Nitroleukobasen reduziert und dann oxydiert.

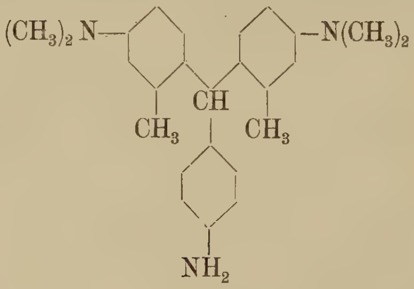
(Siehe Tabelle 17.)



Schwach stumpfes Blaugrün



Schwaches Graugrün



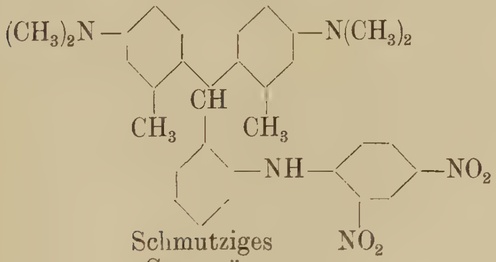
Erdiges, etwas kräftiges nüanciertes Blau.

Die aus dem Tetramethyldiamididolylhydrol und Anilin in konzentrierter Schwefelsäure durch Oxydation erhaltene Farbbase färbt tannierte Baumwolle schwach mit einem stumpfen erdigen Blau an. Gießt man etwas von der Farbstofflösung auf Filtrierpapier, so wird das Blau deutlich von einem grünen Rand umsäumt. Fast genau dieselbe Nüance und das gleiche Verhalten zeigt die in Salzsäure ausgeführte Kondensation (etwas blauer). Der Verlauf

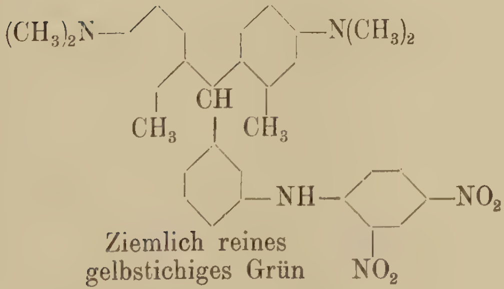
ist also wiederum kein einheitlicher; wenn die dritte Farbzone nicht wahrzunehmen ist, dürfte der Grund darin liegen, daß die Farbtöne von der Ortho- und Paraverbindung doch ziemlich nahe verwandt sind und leicht Deckung finden können, so daß nur die Nüancen grün und blau auftreten. Wenn man übrigens die Rohleukobase (Kondensationsprodukt von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in konzentrierter Schwefelsäure) mit Benzol kocht, bleibt ein Teil ungelöst, der bei der Oxydation nur Blau zeigt ohne grünen Rand. Der Metabestandteil wäre auf diese Weise zu trennen.

Von den drei durch die Nitrobenzaldehydkondensationen und Reduktion gewonnenen Leukokörpern wurden die Verbindungen mit 1, 2, 4 Chlorbinitrobenzol hergestellt.

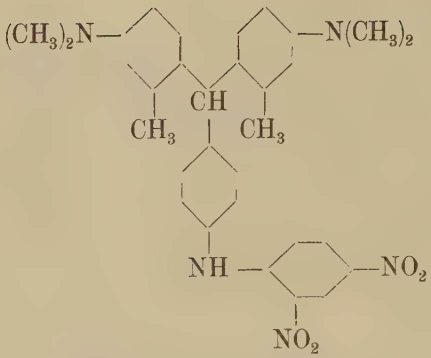
(Siehe Tabelle 17.)



Schmutziges Graugrün



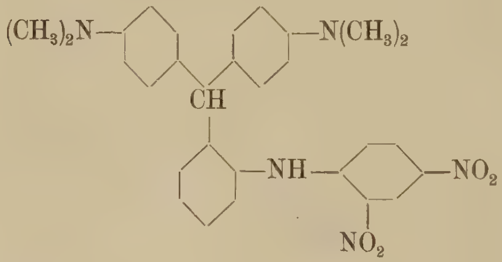
Ziemlich reines gelbstichiges Grün

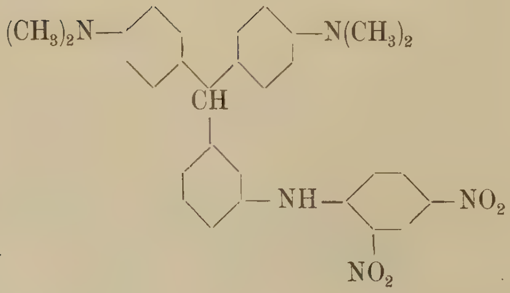


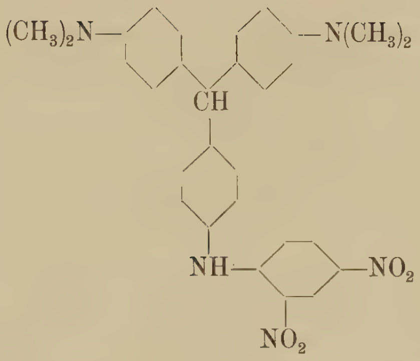
Schmutziges Graugrün.

Konstatiert muß hier werden, daß sich im Vergleich zu den drei Verbindungen

(siehe Tabelle 17.)



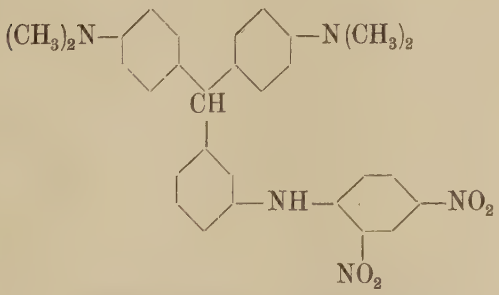




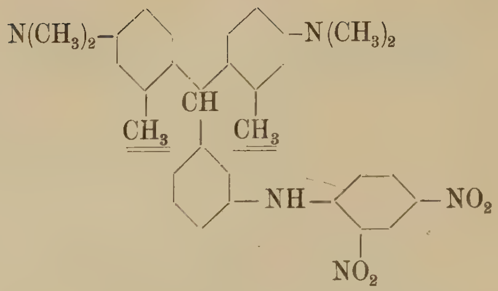
der Unterschied ergibt, daß alle drei mit den Methylgruppen in Orthostellung versehenen bei der Oxydation nicht verdicken, während bei der unmethylierten Reihe nur das Metaprodukt eine grüne Farbstofflösung lieferte. Der Umstand, daß bei der Oxydation der Ortho- und Paraverbindung der erst genannten Leukobasen keine Verdickung eintrat, muß dem Einfluß der Methylgruppen zugeschoben werden.

Die Schwächung der Nüance, die durch den Eintritt der Methylgruppen erfolgt ist, zeigt wieder deutlich die Nebeneinanderstellung der beiden Metaverbindungen:

(siehe Tabelle 17.)



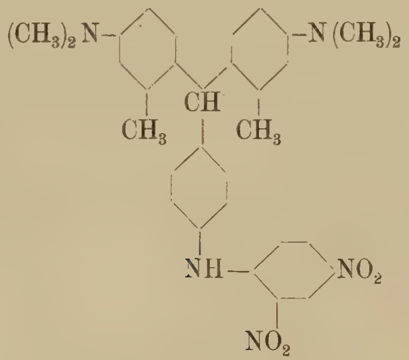
Sehr intensives reines Grün



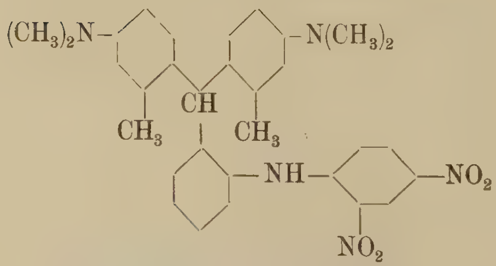
Schwaches gelbstichiges Grün

Die Chlorbinitrobenzolprodukte der Leukobasen aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in Salz- und Schwefelsäure

(siehe Tabelle 17)

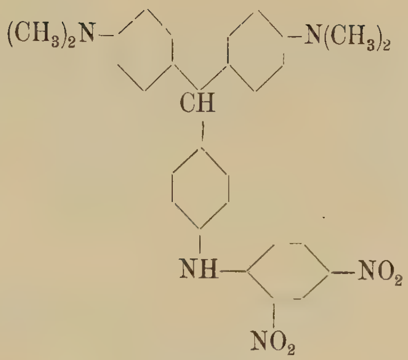


Hauptprodukt in Salzsäure

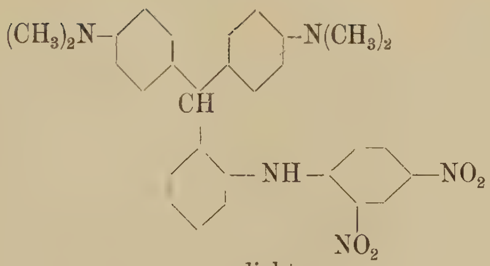


Hauptprodukt in Schwefelsäure

verdicken bei der Oxydation nicht im Gegensatz zu den Verbindungen der Leukobasen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salz- und Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol



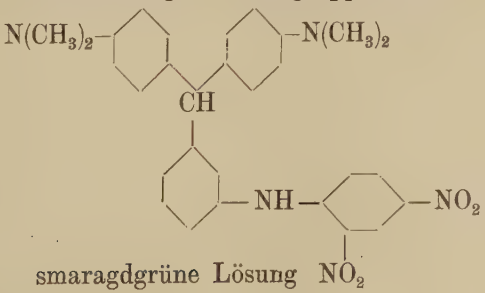
verdickt



verdickt

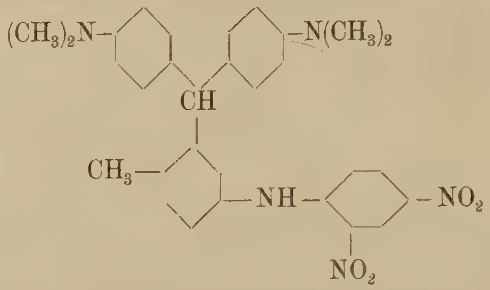
Daß die beiden erstgenannten Leukobasen bei der Oxydation nicht verdicken, muß, wie schon erwähnt, auf das Mehr der beiden Methylgruppen bezw. der beiden Systeme **Metamethyldimethylamido** in Orthostellung zum Fundamentalkohlenstoff zurückzuführen sein. Das Salzsäurekondensationsprodukt färbt tannierte Baumwolle hellblau, das Schwefelsäurekondensationsprodukt erdig hellgrün.

Die durch den Eintritt des Dinitrophenylrestes in die metaständige Amidogruppe resultierende Leukobase ließ die bevorzugte Stellung dieser metaständigen Amidogruppe erkennen.



smaragdgrüne Lösung

Wurde die Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol kondensiert, so mußte sich wieder sehr gut der Einfluß eines zum Fundamentalkohlenstoff orthoständigen Methyls erkennen lassen.

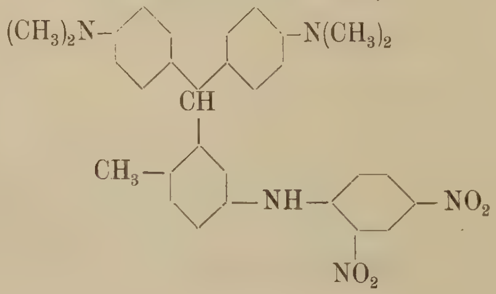


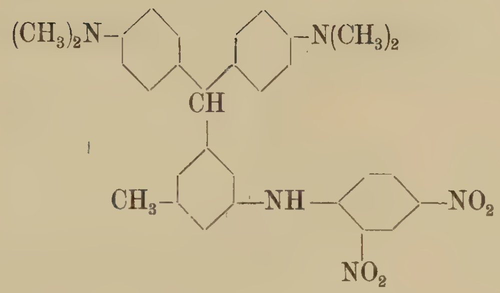
Wie erwartet, tritt bei der Oxydation wegen der bevorzugten Metastellung der Amidogruppe keine Verdickung ein und es entsteht durch den Eintritt der Methylgruppe ein intensiver, reiner grüner Farbstoff.

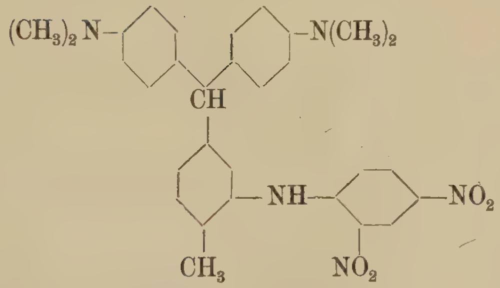
Einschaltend mag hier bemerkt werden, daß auf obige Weise auch das Kondensationsprodukt von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Monoäthylparatoluidin behandelt wurde, und daß nach dem Festlegen des noch freien Amidowasserstoffes durch den Dinitrophenylrest eine viel reinere, wenn auch natürlich mehr nach Grün verschobene Nüance erhalten wird.

Wie bei der Paratoluidinleukobase tritt auch bei den entsprechenden Kondensationsprodukten in konzentrierter Schwefelsäure von Ortho- und Metatoluidin durch Kombination mit Chlorbinitrobenzol und Oxydation keine Verdickung ein; je nach der Stellung der Methylgruppen entstehen scharf charakterisierte Grünfärbungen.

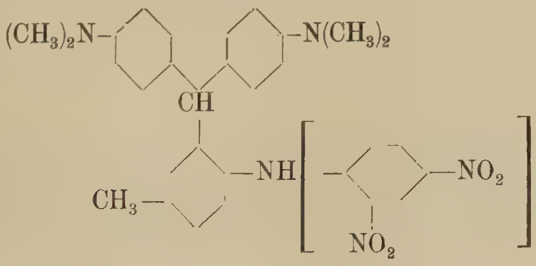
(Siehe Tabelle 12.)

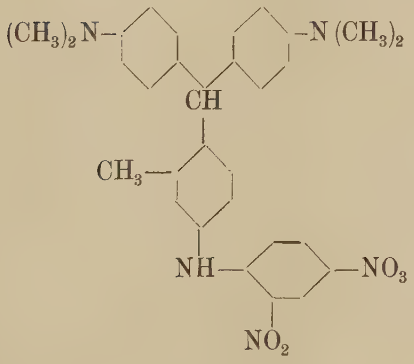


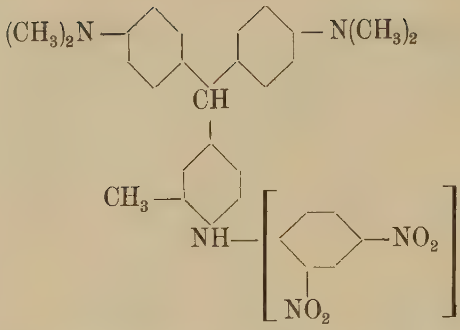




Zu auffallenden Resultaten führten die nach derselben Richtung mit den Salzsäurekondensationsprodukten ausgeführten Kombinationen mit Chlorbinitrobenzol.



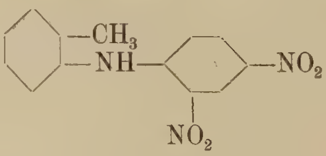




Beim Paratoluidinkondensationsprodukt scheint überhaupt keine Kondensation mit Chlorbinitrobenzol eingetreten zu sein. Das Metatoluidinprodukt gibt bei der Oxydation eine Farblösung genau von derselben Nüance wie das entsprechende Kondensationsprodukt in Schwefelsäure. Auch die Schmelzpunkte der Chlorbinitroverbindungen liegen sehr nahe beieinander. Bei der Orthoverbindung trat wie bei der Paraverbindung ebenfalls keine Kondensation ein.

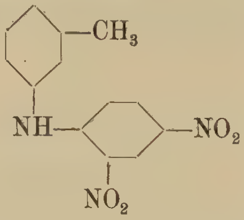
Die Ortho- und Parastellung der Amidogruppe ist Anlaß zu gesondertem Verhalten; die zunächst auftretende Abweichung des Metatoluidinkondensationsproduktes in Salzsäure bezw. dessen Harmonie mit dem Metatoluidinkondensationsprodukte in Schwefelsäure bedarf noch einer näheren Aufklärung.

Es wurde auch versucht, die Einwirkungsprodukte der verschiedenen Toluidine auf 1, 2, 4 Chlorbinitrobenzol direkt mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure und Schwefelsäure zu kondensieren [1]). Benützt wurden 2, 4 Dinitrophenylorthotoluidin,

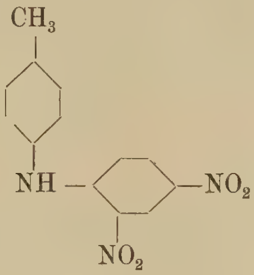


[1]) Reitzenstein, J. f. pr. Ch., 255—257.

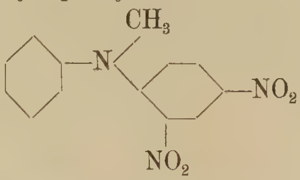
2, 4 Dinitrophenylmetatoluidin[1]),



2, 4 Dinitrophenylparatoluidin,



und 2, 4 Dinitromethyldiphenylamin



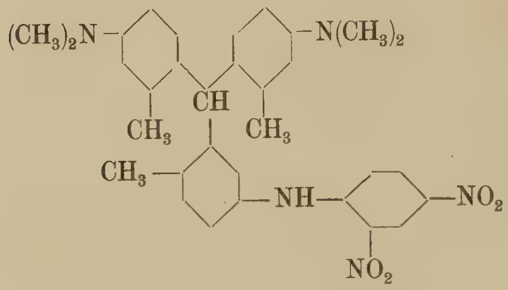
In Schwefelsäure fand nur eine unvollständige Kondensation statt, die Leukokörper besaßen ein ganz anderes Aussehen als die später zu beschreibenden durch nachträgliche Einführung des Dinitrophenylrestes in die fertigen Leukobasen gewonnenen; die Analysen ergaben ungenaue Resultate. Die Salzsäurekondensationen verliefen überhaupt negativ.

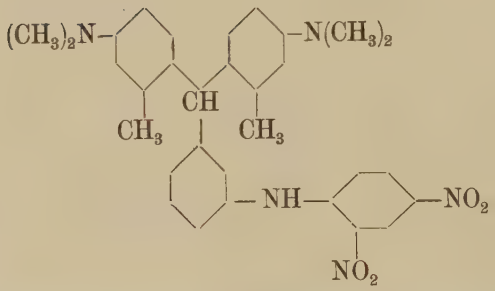
Die Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure gab nach Einführung des Dinitrophenylrestes in den Metaamidwasserstoff bei der Oxydation ein ganz schwaches grünstichiges Gelb. Verdickung fand nicht statt. Die Nebeneinanderstellung dieser Verbindung neben die

[1]) Reitzenstein, J. f. pr. Ch., 255—257 u. Reverdin u. Crépieux, B. 36, 31.

durch auf dem Wege der Nitrobenzaldehydkondensation, Reduktion und Einführung des Dinitrophenylrestes erhaltenen Verbindung

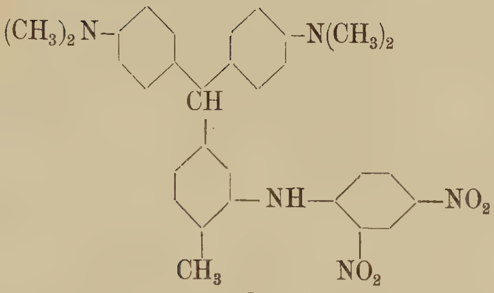
(Siehe Tabelle 13.)



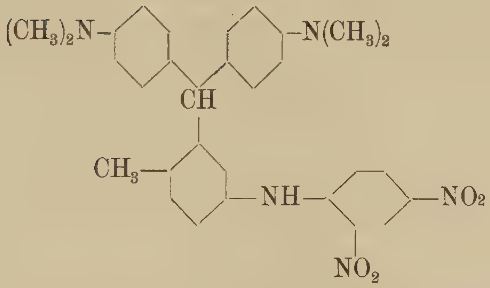


zeigt zur Genüge wieder die Schwächung, die durch die dritte orthoständige Methylgruppe bezw. zwei Meta- und ein Parasystem erfolgt ist.

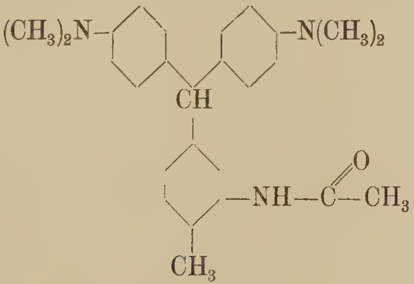
Die bevorzugte Stellung der Metaamidogruppe erweist sich auch beim Einführen anderer Reste, so des Acetyl- und des Paratoluolsulforestes. Im ganzen bleibt trotz der Anwesenheit der verschiedenen negativen Gruppen, selbst zweier Nitrogruppen noch eine gewisse Basizität bestehen. Mit der stärker sauren Natur des Radikals der Seitenkette nimmt die Affinität des Farbstoffes zur tierischen Faser in saurem Bade zu. So ist die Affinität des Farbstoffes



oder

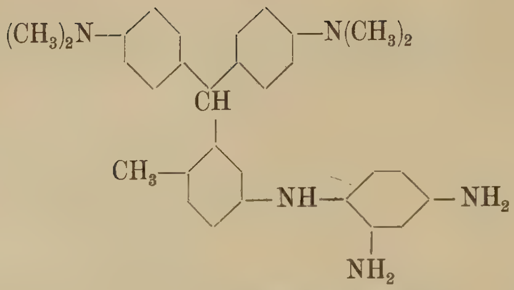


zur Wolle in saurem Bade viel größer als die des Farbstoffes



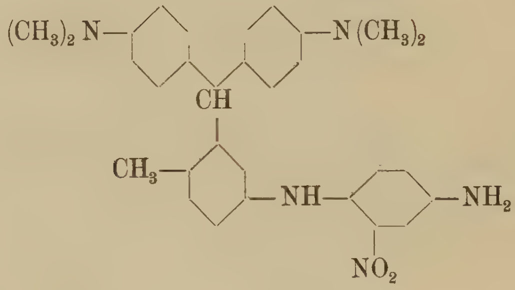
Grundbedingung für das Bestehenbleiben des basischen Charakters ist, daß die negativen Gruppen in einer gewissen Entfernung zum Methankohlenstoff stehen und zwar müssen sie ihren Angriffspunkt in einer zum Fundamentalkohlenstoff in Metastellung befindlichen Amidogruppe haben. Bei Ortho- und Paraverbindungen ist die Basizität zu Verlust gegangen.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß auch ein Versuch angestellt wurde, die Nitrogruppen des Dinitrophenylrestes zu reduzieren, so in der entsprechenden Paratoluidinleukobase in konzentrierter Schwefelsäure,

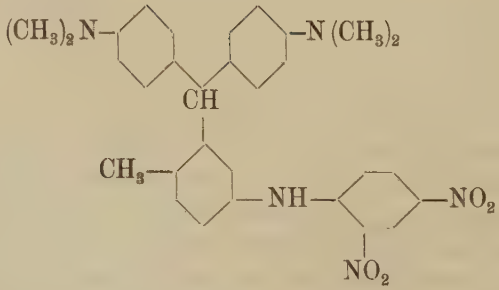


um dadurch den Einfluß auf die Nüance festzulegen. Allem Anschein nach wurde auf dem eingeschlagenen Wege eine Nitrogruppe reduziert und zwar die zur Amidogruppe paraständige.

(Siehe Tabelle 14.)



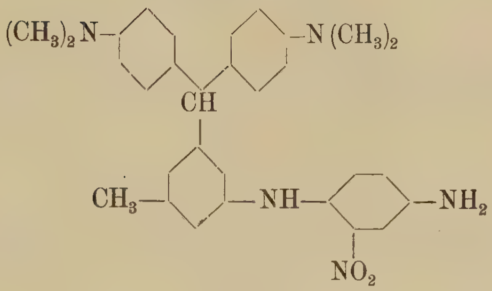
Im Vergleiche zu



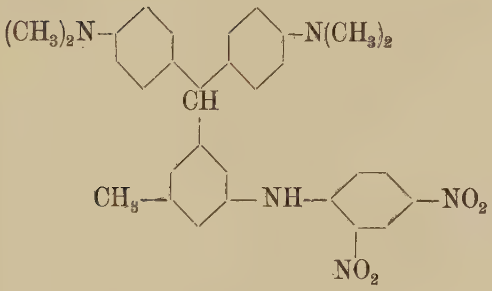
ist der Ton nach Blau gezogen.

Genau ebenso verhält sich das Kondensationsprodukt aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure, bzw. dessen Dinitrophenylverbindung bei der Reduktion. Der Farbton wird von Grün nach Blau gezogen.

Tabelle 15.



Blaugrün

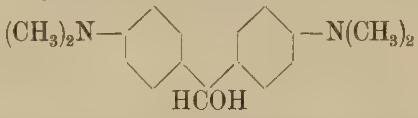


Grün.

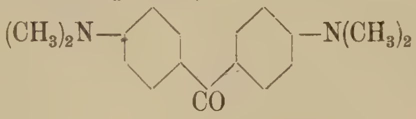
Experimenteller Teil.

Darstellung von Tetramethyldiamidobenzhydrol.

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol



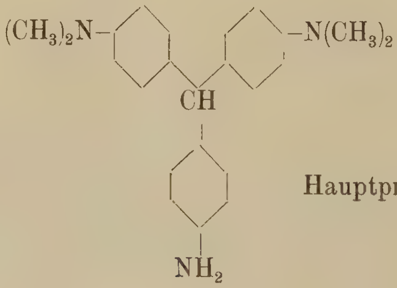
wurde durch elektrolytische Reduktion von Michlers Keton (Tetramethyldiamidobenzophenon),



hergestellt.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Salzsäure.

Genanntes Hydrol und Anilin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte kondensiert geben eine weißliche, rasch blau werdende Leukobase

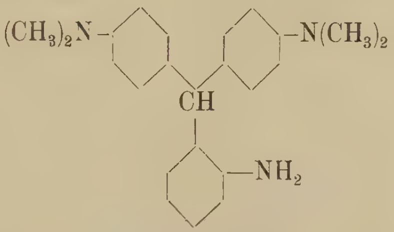


Hauptprodukt

vom Schmelzpunkt 65°. Der Kondensationsvorgang wurde in der Einleitung schon näher ausgeführt.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Leukobase



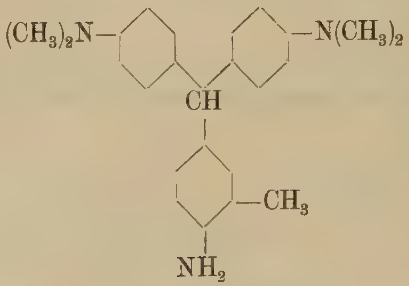
Hauptprodukt

wird zunächst als grauweißer Körper erhalten. Man löst denselben in Salzsäure, kocht mit Tierkohle und fällt das Filtrat in der Kälte mit Ammoniak. Das Kondensationsprodukt präsentiert sich dann als fast rein weißer, zart blau angehauchter Niederschlag. Die Verbindung schmilzt schon lange vor 60°. Daß die Kondensation nicht in einem Sinne verläuft, sondern die drei Isomeren, der Ortho-, Meta- und Paraleukokörper bei der Schwefelsäurekondensation gleichzeitig, der Orthoamidoleukokörper als Hauptprodukt entstehen, wurde schon früher klargelegt.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in Salzsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure (S. G. = 36,6) gelöst und die Lösung nach dem Zugeben von 1,1 g Orthotoluidin noch mit ca. 15 ccm Wasser verdünnt. Nun wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Kondensation nach 6 Stunden beendet war. Dies wurde daran erkannt, daß die mit Natriumacetat versetzte Lösung, Auflösen des entstandenen Niederschlags in Eisessig, beim Kochen keine Bläuung mehr zeigte. Das etwa im Überschuß vorhandene Orthotoluidin wurde nach dem Alkalischmachen mit Natronlauge im Dampfstrom übergetrieben, nach erfolgtem Ansäuern mit Tierkohle

gekocht und das Filtrat in der Kälte durch Ammoniak gefällt. Die Leukobase



wurde so als weißer Niederschlag erhalten, der sich aus heißem Alkohol umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 141—143°.

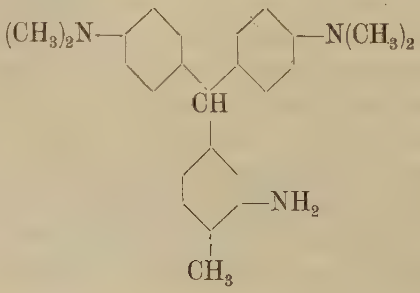
Die Leukobase liefert bei der Oxydation einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle intensiv violett anfärbt.

0,2133 g Substanz gaben bei 25° und 747 mm 19,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	11,64 %	11,60 %

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

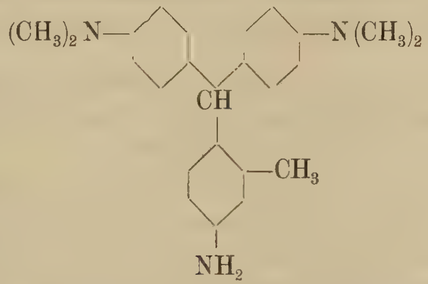
2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nach Zugabe von 1,1 g Orthotoluidin wurde 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit sich die Kondensation vollzogen hatte. Das Kondensationsprodukt wurde wie das aus Hydrol und Orthotoluidin in Salzsäure weiter behandelt. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Ammoniak fiel die Leukobase als Körper von teerartiger Konsistenz aus.



Bei der Oxydation der Leukobase mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung wurde nach dem Aussalzen ein Farbstoff erhalten, der tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle ziemlich intensiv grün, jedoch mit etwas erdigem Tone anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in Salzsäure.

Zur Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in 1,96 g Salzsäure wurden 1,1 g Metatoluidin und zur Verdünnung noch 15 ccm Wasser gegeben. Auf das Wasserbad gebracht, waren obengenannte Körper nach Ablauf von drei Stunden kondensiert. Nach dem Entfernen des überschüssigen Metatoluidins durch den Dampfstrom und Aufkochen mit Tierkohle fiel aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung die Leukobase als fast weißes, mit einem Stich ins Blaue versehene Pulver aus.



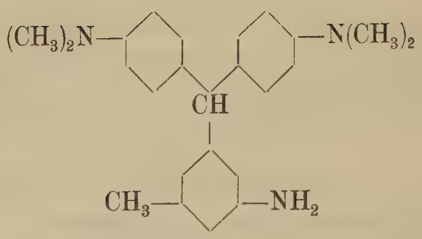
0,2844 g Substanz gaben bei 25° und 746 mm 25,70 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	11,64 %	11,55 %.

Durch Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung wurde sowohl durch Bleisuperoxyd als auch durch Chloranil ein blauer Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

In 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol eingetragen und diese Lösung nach Zugabe von 1,1 g Metatoluidin auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation war nach sechs Stunden beendet. Die Leukobase wurde durch Ammoniak als bläuliches Pulver gefällt.



0,1608 g Substanz gaben bei 25° und 746 mm 14,45 ccm Stickstoff.

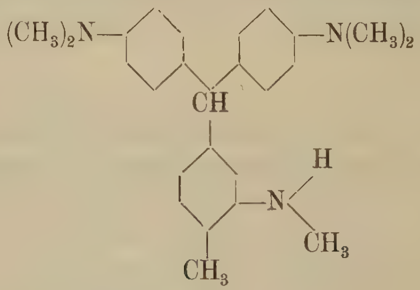
	Berechnet	Gefunden
N	11,64 %	11,55 %.

Der durch Oxydation obiger Leukobase mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung erhaltene Farbstoff färbte tannierte Baumwolle blau.

Die Kondensationsprodukte von **Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paratoluidin in Salzsäure**[1]) **und Schwefelsäure**[2]) wurden bereits von Noelting näher beschrieben.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Monomethylorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, 1,25 g Monomethylorthotoluidin hinzugefügt und 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation war nach dieser Zeit beendet. Nachdem das überschüssige Monomethylorthotoluidin durch den Dampfstrom abgetrieben und die Lösung mit Tierkohle gekocht war, wurde die Leukobase aus der mit Eis gekühlten Lösung als festes, hellblaues Pulver gefällt.



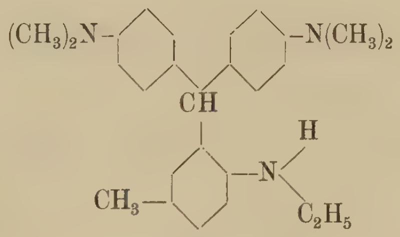
1) Noelting, Ber. XXIV, 3130.

2) Noelting, Ber. XXIV, 3127.

Die in essigsaurer Lösung mittelst Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydierte Lösung färbte tannierte Baumwolle mit grüner Farbe an.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Monoäthylparatoluidin in Salzsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst und 1,4 g Monoäthyhl-p-toluidin zugegeben. Nach dem Verdünnen mit 15 ccm Wasser wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wodurch die Kondensation nach sechs Stunden beendet war. Die alkalisch gestellte Lösung wurde durch den Dampfstrom vom überschüssigen Monoäthylparatoluidin befreit, die salzsaure Lösung mit Tierkohle gekocht und die Leukobase aus der mit Eis gekühlten Lösung durch Ammoniak als weißes Pulver gefällt. Zur Reinigung wurde dasselbe nochmals in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt, filtriert, gut gewaschen und bei 100^0 getrocknet.



0,1100 g Substanz gaben bei 19^0 und 742 mm 10,6 ccm Stickstoff.

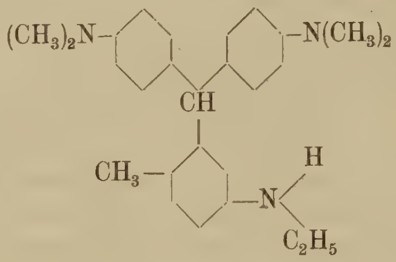
	Berechnet	Gefunden
N	10,85 %	10,80 %.

Bei Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd entstand ein Farbstoff, dessen Lösung tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle blau anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Monoäthylparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

5,4 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten fünf Gramm Monoäthylparatoluidin zugefügt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Hydrols erwärmt (ca. 4 Stunden). Die erkaltete

Lösung wird in Wasser eingegossen, alkalisch gestellt und mit Wasserdampf das überschüssige Monoäthylparatoluidin überdestilliert. Nach dem Kochen mit Tierkohle und Abfiltrieren derselben wurde aus dem Filtrat die Base als hellblaues Pulver erhalten, welches durch Umlösen gereinigt wurde.



0,2163 g Substanz gaben bei 19° und 742 mm 20,6 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %.	10,7 %.

Die Leukobase wurde mittelst Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydiert. Die Farbstofflösung färbte tannierte Baumwolle ziemlich intensiv blaugrün.

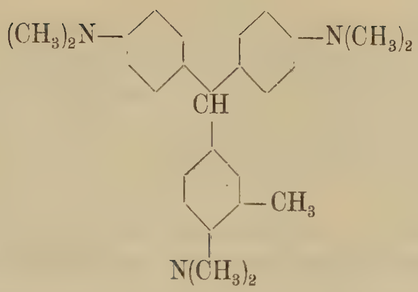
Die Kondensationsprodukte von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin in Salz- und Schwefelsäure sind bereits bekannt[1].

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylorthotoluidin in Salzsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst, 1,4 g Dimethylorthotoluidin zugefügt und mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Nach Behandeln der alkalischen Lösung mit dem Dampfstrom und Kochen der salzsauren Lösung mit etwas Tierkohle wurde das Filtrat von derselben durch Ammoniak in der Kälte gefällt. Die so erhaltene Leukobase stellte ein hellblaues Pulver dar.

---

[1]) B.A.S.F. Ber. XVII c. 244.



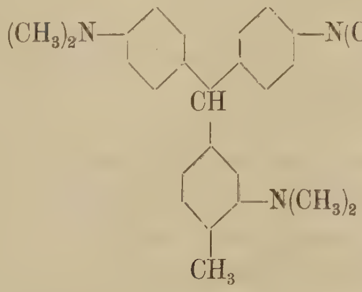
0,1810 g Substanz gaben bei 17° und 754 mm 17,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	10,85 %	10,8 %.

Wurde die essigsaure Lösung der Leukobase mit Bleisuperoxyd oxydiert, so wurde ein Farbstoff erhalten, durch welchen tannierte Baumwolle intensiv violett gefärbt wurde.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethylorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

In 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol eingetragen und nach dem Erkalten 1,4 g Dimethylorthotoluidin hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbade sechs Stunden erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Nach dem Entfernen des im geringen Überschuss angewandten Dimethylorthotoluidins und Aufkochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle wurde mit Ammoniak in der Kälte gefällt, wodurch die Leukobase als grünes Pulver erhalten wurde. Sie wurde durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt.



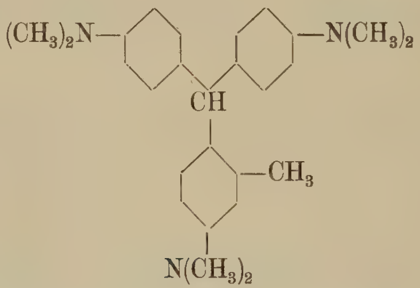
0,0633 g Substanz gaben bei 20° und 756 mm 6,1 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,94 %.	10,85 %.

Bei der Oxydation der essigsauren Lösung mit Bleisuperoxyd wurde ein grüner Farbstoff erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethylmetatoluidin in Salzsäure.

Zu der Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in 1,96 g Salzsäure wurden 1,4 g Dimethylmetatoluidin zugegeben und das Ganze noch mit ca. 15 ccm Wasser verdünnt. Nun wurde bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt, welcher Vorgang sich nach Ablauf von 6 Stunden vollzogen hatte. Nach Entfernen des überschüssigen Dimethylmetatoluidins und Kochen mit Tierkohle wurde aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung die Leukobase als hellblaues Pulver gefällt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde es in reinem Zustande erhalten.



0,1731 g Substanz gaben bei 19° und 743 mm 16,5 ccm Stickstoff.

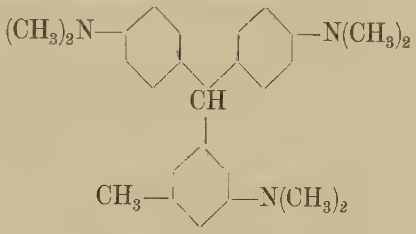
	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %.	10,75 %.

Beim Oxydieren der essigsauren Lösung der Leukobase mit Bleisuperoxyd erhält man einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle intensiv violett anfärbt.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethylmetatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung nach Zugabe

von 1,4 g Dimethylmetatoluidin sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Etwa überschüssiges Dimethylmetatoluidin wurde durch den Dampfstrom abdestilliert, mit Tierkohle gekocht und zum mit Eis gekühlten Filtrat derselben Ammoniak hinzugefügt. Die Leukobase wurde so in grünen Flocken erhalten.



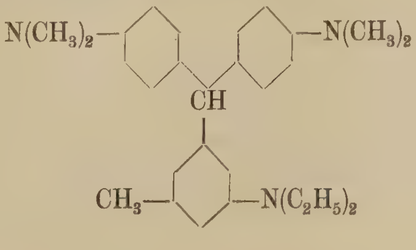
0,1622 g Substanz gaben bei 19° und 743 mm 15,5 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %.	10,7 %.

Bei der Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung wurde ein Farbstoff erzielt, dessen Lösung tannierte Baumwolle rein Blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Diäthylmetatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

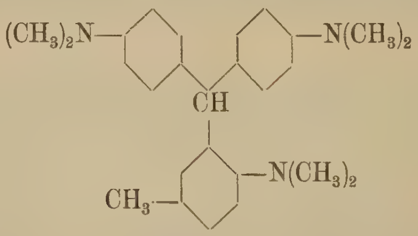
In die Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure wurden 1,5 g Diäthylmetatoluidin gegeben. Nach 7—8stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Nachdem das überschüssige Diäthylmetatoluidin durch den Dampfstrom entfernt und die salzsaure Lösung mit Tierkohle gekocht war, wurde aus der gekühlten Lösung die Leukobase als braunes Pulver erhalten, welches bereits auf dem Wasserbade schmilzt.



Bei der Oxydation der essigsauren Lösung obiger Leukobase entsteht ein Farbstoff, dessen Zinksalz bronzeglänzende Kristalle darstellt. Seine Lösung färbt tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle mit intensiv blauer Farbe an.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethylparatoluidin in Salzsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst, hierauf 1,4 g Dimethylparatoluidin hinzugefügt und nun mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach sechsstündigem Erwärmen war die Kondensation beendet. Das Kondensationsprodukt wurde wie die vorhergehenden weiter behandelt und die Leukobase aus der salzsauren Lösung unter Eiskühlung mit Ammoniak gefällt. Sie bildete ein weißes Pulver, welches jedoch beim Abfiltrieren teerartige Konsistenz annahm. Es wurde versucht, die Base dadurch in festem Zustande zu erhalten, dass sie in das oxalsaure Salz übergeführt und hieraus durch Ammoniak wieder frei gemacht wurde. Sie hatte jedoch dieselbe Beschaffenheit, wie oben erwähnt.

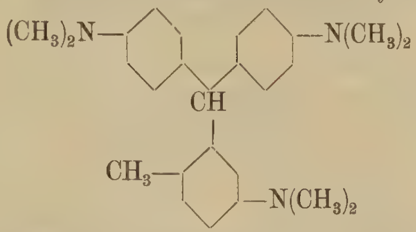


Oxydierte man die essigsaure Lösung der Leukobase mittelst Bleisuperoxyd, so wurde ein Farbstoff erhalten, dessen Lösung tannierte Baumwolle blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Dimethylparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

3,8 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung 2 g Dimethylparatoluidin hinzugefügt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war sämtliches Hydrol verbraucht worden. Nach Entfernen des überschüssigen Dimethylparatoluidins und Kochen mit Tierkohle wurde nach dem Erkalten die mit Eis gekühlte Lösung

durch Ammoniak gefällt. Die Leukobase ist ein gelbes Pulver, welches an der Luft durch oberflächliche Oxydation grün wird.



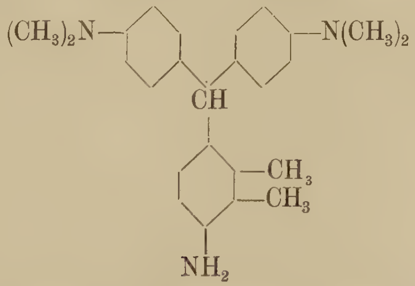
0,1934 g Substanz gaben bei 20,5° und 742 mm 19,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %.	10,97 %.

Wenn man obige Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert, so erhält man einen blaugrünen Farbstoff, welcher sich durch seine Intensität und Reinheit der Nüance auszeichnet[1]).

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthoxylidin in Salzsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1,25 g Orthoxylidin wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst, mit 15 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation war nach 4 Stunden beendet. Die Leukobase wurde aus der salzsauren Lösung in Form eines fast weißen Niederschlages erhalten. Er wurde aus Benzol und Ligroin umkristallisiert.

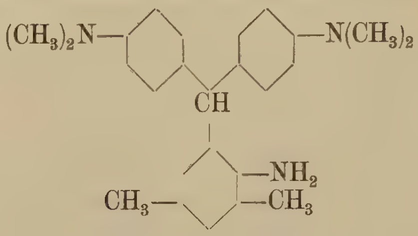


Bei der Oxydation der essigsauren Lösung der Leukobase wurde ein Farbstoff erhalten, dessen Lösung tannierte Baumwolle intensiv blau anfärbte.

[1]) Reitzenstein und Traumann, D.R.P. 149322. Leop. Casella & Co.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Metaxylidin in Salzsäure.

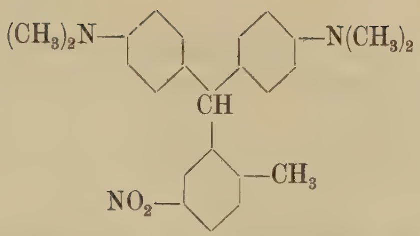
Zur Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in 1,96 g Salzsäure wurden noch 1,25 g Metaxylidin und 15 ccm Wasser gegeben. Aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung wurde die Leukobase durch Ammoniak als hellblaues Pulver gefällt.



Bei der Oxydation obiger Leukobase in essigsaurer Lösung wurde ein Blau mit erdigem Ton erzielt.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitrotoluol in konzentrierter Schwefelsäure.

9 g Tetramethyldiamidobenzhydrol werden mit 5 g Paranitrotoluol verrieben und in 45 g Schwefelsäuremonohydrat unter Umrühren eingetragen. Allmählich wird auf 150—160° unter stetem Umrühren erhitzt. Hiebei geht die braungelbe Farbe in ein helles Rötlichbraun über, was ein Zeichen der beendeten Reaktion ist. Dann wird in Eiswasser gegossen, nach einiger Zeit filtriert, wobei das im Überschuß angewandte Paranitrotoluol auf dem Filter zurückbleibt. Das Filtrat wird mit Natriumhydroxyd neutralisiert und durch Zusatz von Natriumacetat die Leukobase in grünlichen Flocken gefällt. Die durch Natriumacetat gefällte Leukobase wurde zur Reinigung in Benzol gelöst und aus dieser Lösung durch Ligroin wieder gefällt. Nun wurde abgesaugt, mit Äther, in welchem die Leukobase unlöslich ist, gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.



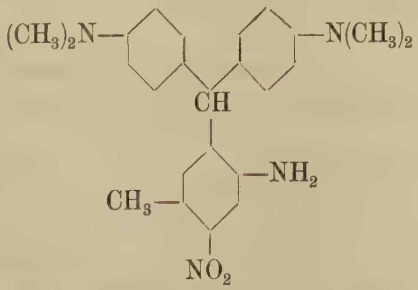
0,1656 g Substanz gaben bei 16° und 756 mm 15,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,80 %	10,66 %

Bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd entsteht ein intensiv blaugrüner Farbstoff (Türkisblau, D.R.P. 63743).

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthonitroparatoluidin in Salzsäure.

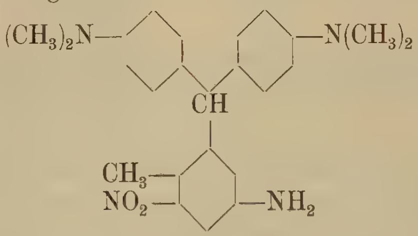
Zur Anwendung gelangten 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol, welche in 1,96 g Salzsäure gelöst wurden. Nach Zugabe von 1,52 g Orthonitroparatoluidin und Verdünnen mit 15 ccm Wasser wurde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 8 Stunden war die Kondensation beendet. Die salzsaure Lösung wurde mit Tierkohle kurze Zeit aufgekocht und nach dem Erkalten unter Eiskühlung die Leukobase gefällt. Sie fiel teerartig aus und konnte auch nach längerem Stehen über Phosphorpentoxyd nicht in fester Form erhalten werden.



Wurde die Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert, so wurde ein Farbstoff erhalten, welcher tannierte Baumwolle ziemlich intensiv blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthonitroparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, hierauf 1,52 g Orthonitroparatoluidin zugegeben und dieses Gemisch acht Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit sämtliches Hydrol verbraucht worden war. Nach dem Kochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle wurde die Leukobase aus der durch Eis gekühlten Lösung als grüner Niederschlag erhalten. Derselbe löste sich in Alkohol und Toluol, war unlöslich in Äther und Ligroin. Zur Reinigung wurde die Base in Toluol gelöst und aus dieser toluolischen Lösung mit Ligroin wieder gefällt.



0,2068 g Substanz gaben bei 20° und 755 mm 25,9 ccm Stickstoff.

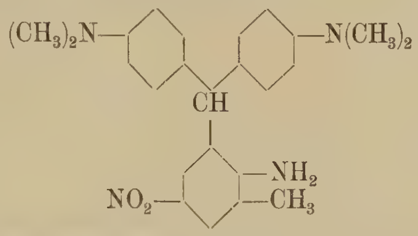
	Berechnet:	Gefunden:
N	13,86 %	13,70 %

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung entstand ein Farbstoff, welcher tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle mit hellblaugrünem Ton anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitroortholuidin in Salzsäure.

Zur Anwendung gelangten 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol gelöst in 1,96 g Salzsäure, welcher Lösung noch 1,52 g Paranitroorthotoluidin zugefügt wurden. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum Verschwinden des Hydrols auf dem Wasserbade erwärmt, welcher Vorgang acht Stunden beanspruchte. Nachdem die Leukobase vorher in salzsaurer Lösung mit Tierkohle gekocht war, fiel sie durch Ammoniak als grünes Pulver aus. Dasselbe löste sich in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol, unlöslich war es in Ligroin.

Um die Base von grösserer Reinheit zu erhalten, wurde sie aus Äther und Ligroin umkristallisiert.

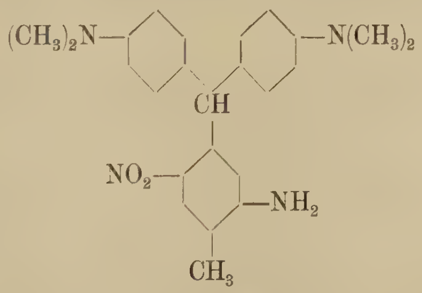


0,1091 g Substanz gaben bei 18⁰ und 746 mm 13,3 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,85 %	13,75 %.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paranitroorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Zu der Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurden 1,52 g Paranitroorthotoluidin gegeben und hierauf auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation war nach acht Stunden beendet. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und unter Eiskühlung die Base durch Ammoniak gefällt. Sie war von grünlicher Farbe, löslich in Toluol, unlöslich in Äther und Ligroin. Durch Lösen in Toluol und Fällen aus dieser Lösung mit Ligroin wurde der Leukokörper gereinigt.



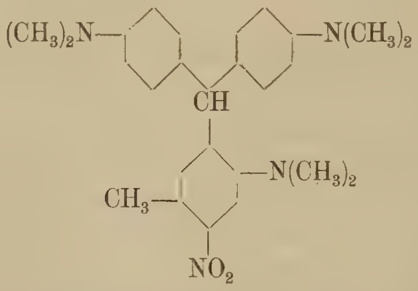
0,1637 g Substanz gaben bei 20⁰ und 746 mm 20,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,86 %	13,76 %.

Der aus obiger Lösung durch Oxydation der essigsauren Lösung erhaltene Farbstoff färbte tannierte Baumwolle hellblaugrün.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthonitrodimethylparatoluidin in Salzsäure.

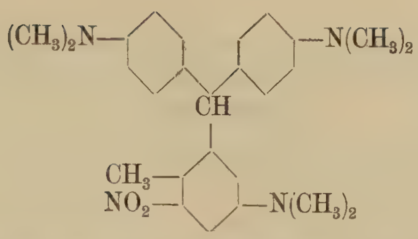
In die Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in 1,96 g Salzsäure wurden noch 1,8 g Orthonitrodimethylparatoluidin und 15 ccm Wasser hinzugegeben. Nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war sämtliches Hydrol zur Kondensation verbraucht worden. Nach dem Aufkochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle wurde aus dem gekühlten Filtrat die Leukobase mit Ammoniak gefällt. Sie war von harzartiger Beschaffenheit und besaß gelbe Farbe. Auch bei längerem Stehen über Phosphorpentoxyd konnte sie nicht fest erhalten werden.



Die mittelst Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydierte essigsaure Lösung der Leukobase färbte tannierte Baumwolle intensiv blau.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthonitrodimethylparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

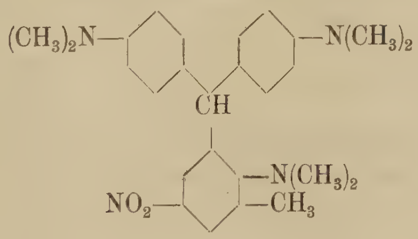
2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure nach und nach eingetragen und nach dem Erkalten 1,8 g Orthonitrodimethylparatoluidin zugefügt. Hierauf wurde acht Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch die Kondensation beendet war. Nach dem Kochen mit Tierkohle wurde die salzsaure Lösung mit Natriumhydroxyd versetzt, wodurch die Leukobase als brauner Körper von teerartiger Konsistenz ausfiel. In festem Zustande konnte sie auch beim Stehen über Phosphorpentoxyd nicht erhalten werden.



Die Leukobase wurde in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert. Die Lösung des entstandenen Farbstoffes färbte tannierte Baumwolle grün.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitrodimethylorthotoluidin in Salzsäure.

Die Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol in 1,96 g Salzsäure wurde mit 1,8 g Paranitrodimethylorthotoluidin versetzt und mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation vollständig beendet. Die salzsaure Lösung wurde mit Tierkohle gekocht, filtriert und aus dem Filtrat die Leukobase mit Ammoniak gefällt. Sie fiel teerartig aus und besaß grüne Farbe. Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum konnte sie in fester Form erhalten werden. Die Base löste sich in Benzol und Toluol, war unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Zur Reinigung wurde sie in Toluol gelöst und durch Ligroin aus dieser Lösung wieder gefällt.



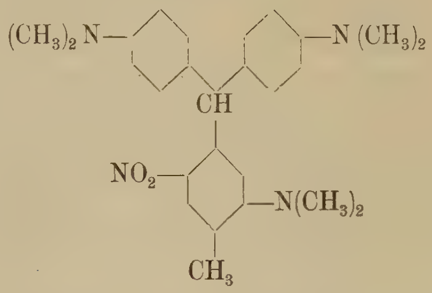
0,1520 g Substanz lieferten bei 17^{0} und 750 mm 17,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96 %	12,85 %.

Bei der Oxydation lieferte die Base ein Farbstoff, welcher tannierte Baumwolle intensiv blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Paranitrodimethylorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,7 g Tetramethyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und mit 1,82 g Paranitrodimethylorthotoluidin acht Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Da nach dieser Zeit die Kondensation noch nicht beendet war, wurde noch drei Stunden lang im Ölbade auf 120° erhitzt, wodurch die Kondensation vollständig wurde. Nachdem mit Tierkohle gekocht war, fiel die Base aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung als grüner Körper aus, welcher jedoch nicht vollständig fest war. Er konnte in fester Form beim Trocknen im Vakuum über Phosphorentoxyd leicht erhalten werden. Die Leukobase wurde gereinigt durch Lösen in Benzol und Fällen dieser benzolischen Lösung mit Ligroin.



0,1216 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 13,6 ccm Stickstoff.

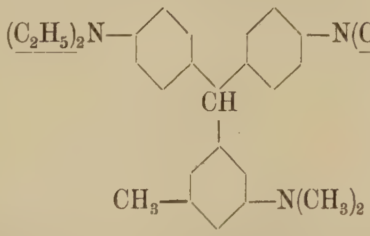
	Berechnet:	Gefunden:
N	12,96	12,8.

Bei Oxydation obiger Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd wurde ein grüner Farbstoff erzielt.

Kondensationen mit Tetraäthyldiamidobenzhydrol.

Kondensation von Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit Dimethylmetatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

3,3 g Tetraäthyldiamidobenzhydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 2 g Dimethylmetatoluidin hinzugefügt und bis zur Beendigung der Kondensation auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Entfernen des überschüssigen Dimethylmetatoluidins durch den Dampfstrom wurde die gekühlte salzsaure Lösung durch Natronlauge gefällt. Die Leukobase fiel etwas schmierig aus und war von dunkelgrüner Farbe, die Ausbeute betrug 2,97 g.

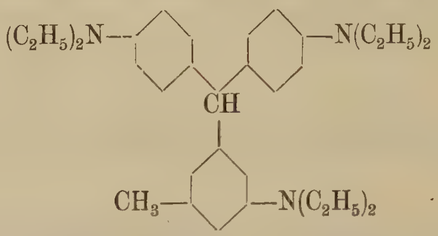


Die Leukobase wurde in essigsaurer Lösung mittelst Bleisuperoxyd zum Farbstoff oxydiert. Das Chlorzinkdoppelsalz desselben stellte rotbraune Kristalle dar, deren Lösung tannierte Baumwolle blau färbte.

Kondensation von Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit Diäthylparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Zu der Lösung von 3,3 g Tetraäthyldiamidobenzhydrol in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure würden 1,65 g Diäthylmeta-

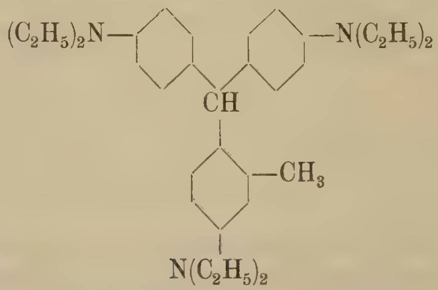
toluidin zugegeben und 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation war nach dieser Zeit beendet. Die salzsaure Lösung wurde mit Tierkohle aufgekocht und nach dem Erkalten aus dem Filtrat die Leukobase als brauner, nur halbfester Körper erhalten. In fester Form konnte er nicht erhalten werden.



Das Zinksalz der Farbbase waren bronzeglänzende Kristalle, deren Lösung tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle blau anfärbte.

Kondensation von Tetraäthyldiamidobenzhydrol und Diäthylmetatoluidin in Salzsäure.

3,3 g Tetraäthyldiamidobenzhydrol, 1,65 g Diäthylmetatoluidin, 3 ccm Salzsäure und etwas Wasser wurden ca. $^1/_2$ Tag auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak wurde die Leukobase als brauner Körper erhalten.



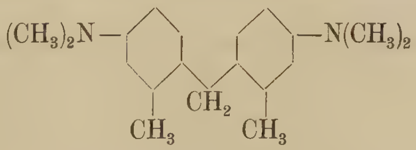
Aus der zum Farbstoff oxydierten essigsauren Lösung der Leukobase wurde das Chlorzinkdoppelsalz desselben in Form von braunen, glänzenden Kristallen erhalten, welche tannierte Baumwolle intensiv blau färbten.

Kondensationen mit Tetramethyldiamidoditolylhydrol.

Das Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurde auf folgende Arten hergestellt:

1. durch Oxydation von Tetramethyldiamidoditolylmethan
   a) mittelst Bleisuperoxyd,
   b) durch elektrolytische Oxydation.
2. durch Reduktion von Tetramethyldiamidoditolylketon mittelst des elektrischen Stromes.

Darstellung von Tetramethyldiamidoditolylmethan.



Darstellung I.

40 g Dimethylmetatoluidin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und 30 ccm rauchende Salzsäure zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde mit 12,5 ccm 40%igem Formaldehyd versetzt und das Ganze in Wasser gestellt, wobei sich die Flüssigkeit hellbraun färbte. Nach 3—4 stündigem Stehen wurde noch etwas erwärmt und dann die abgekühlte Lösung in eine konzentrierte, mit Eisschicht versehene Lösung von Natriumacetat gegossen. Das Kondensationsprodukt fiel in öligen Perlen aus, welche nach kurzer Zeit zu weißen Kristallen erstarrten. Das überschüssige Dimethylmetatoluidin wird durch den Dampfstrom entfernt. Die Kristalle

wurden abgesaugt, aus Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich sind, umkristallisiert und im Excikator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Dies so erhaltene Tetramethyldiamidoditolylmethan bildet rein weiße glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ, die an Reinmaterial 90%.

Darstellung II.

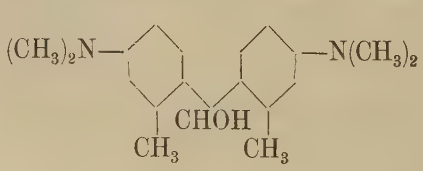
254 g Dimethylmetatoluidin wurden mit dem gleichen Gewicht konzentrierter Salzsäure (1,96) gemischt und nach dem Erkalten mit 75 g Formaldehyd von 40% vereinigt. Die klare Mischung wird einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf nochmals aufgekocht und mit Natronlauge übersättigt. Hierauf wird das im Überschuß vorhandene Dimethylmetatoluidin im Dampfstrom abgetrieben. Die oben auf der Flüssigkeit schwimmende ölige Schicht des Methankörpers erstarrt alsbald kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man ebenfalls weiße Blättchen vom Schmelzpunkt 82°. Die Ausbeute an Reinmaterial beträgt 90%.

0,2589 g Substanz gaben bei 17° und 758 mm

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,95%	9,93%.

Oxydation von Tetramethyldiamidoditolylmethan zu Tetramethyldiamidoditolylhydrol mittelst Bleisuperoxyd.

28 g Tetramethyldiamidoditolylmethan wurden unter Erwärmen in verdünnter Essigsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Bleisuperoxyd oxydiert. Um das gebildete Bleioxyd zu entfernen, wurde die entsprechende Menge Glaubersalz zugegeben und ohne Aufzukochen nach längerem Stehen vom gebildeten Bleisulfat abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Hydrol mittelst Ammoniak als hellgraubraunes Pulver gefällt, welches aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde. Es zeigte keinen fixen Schmelzpunkt.

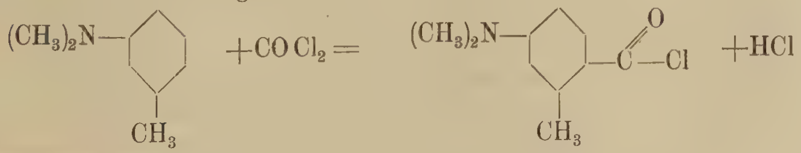


Darstellung von Tetramethyldiamidoditolylhydrol durch elektrolytische Oxydation der Methanbase[1].

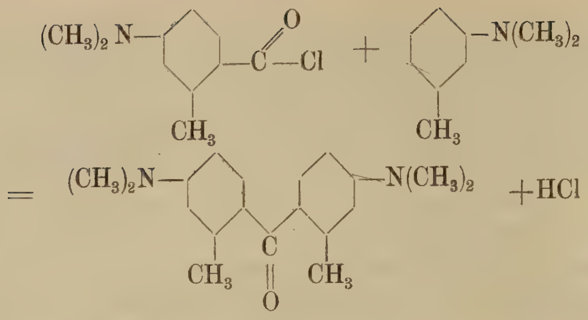
20 g Tetramethyldiamidoditolylmethan wurden in 28 ccm 42%iger Schwefelsäure und 100 ccm Wasser gelöst und diese Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit Natronlauge abgestumpft. Als Anode wurde ein Bleibecher angewandt, die Kathode bestand aus einem Bleizylinder, der von innen mit Wasser gekühlt werden konnte. Die Stromstärke betrug 2 Ampère pro qdm. Bei Stromschluß färbte sich die Lösung sofort hellblau, welche Farbe sich während der ganzen Dauer der Elektrolyse nicht änderte. Nach Durchgang der doppelten der berechneten Strommenge wurde der Elektrolyt noch mit ca. 1,5 l Wasser verdünnt und das Tetramethyldiamidoditolylhydrol als hellbraunes Pulver mit einem Stich ins Rötliche gefällt. Die Ausbeute war quantitativ.

Darstellung von Tetramethyldiamidoditolylketon durch Kondensation von Dimethylmetatoluidin mit Phosgen.

In Dimethylmetatoluidin wurde so lange Phosgen eingeleitet, bis das Reaktionsprodukt stark den Geruch des letzteren besaß. Zu dem entstandenen Kristallbrei wurde noch die gleiche Menge Dimethylmetatoluidin, die ursprünglich angewandt wurde, zugegeben und dann auf 100° erhitzt. Von diesem Augenblick an stieg die Temperatur von selbst bis 150° und die zuerst blaugrüne Masse nahm eine tiefgrüne Färbung an. Das im Überschuß vorhandene Dimethylmetatoluidin wurde durch den Dampfstrom entfernt, erkalten lassen, wobei sich ein grüner Körper von harzartiger Konsistenz absetzte. Beim Lösen des letzteren in Salzsäure blieb ein geringer Rückstand. Dieser wurde abfiltriert und aus dem Filtrat das Keton mit Natronlauge gefällt. Es war ein hellgrüner Körper, der in der mit Eis gekühlten Lösung beim Fällen fest war, beim Absaugen jedoch wieder harzartig wurde. Der Verlauf der Reaktion ist folgender:



1) Escherich und Moest, Z. f. El. Ch.



Elektrolytische Reduktion des Tetramethyldiamidoditolylketons zu dem entsprechenden Hydrol[1]).

9 g des Tetramethyldiamidoditolylketons wurden in 50 ccm 20%oiger Schwefelsäure gelöst und in einem Bleigefäß (Kathode) reduziert. Die Anode war ein massiver Bleizylinder, der sich in einer mit 30%oiger Schwefelsäure gefüllten Tonzelle befand. Die Kathode wurde durch fließendes Wasser gekühlt. Die Stromdichte betrug 15 Ampère pro qdcm, die Spannung 3 Volt, die Temperatur schwankte zwischen 30 und 35° C. Nach Durchgang von wenig mehr als der berechneten Strommenge wurde der Elektrolyt mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt, auf 0° abgekühlt und das Hydrol durch Natronlauge als weißes Pulver gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei ca. 50°. Beim Stehen an der Luft bräunt sich das Hydrol.

0,1814 g Substanz gaben bei 16° und 747,5 mm

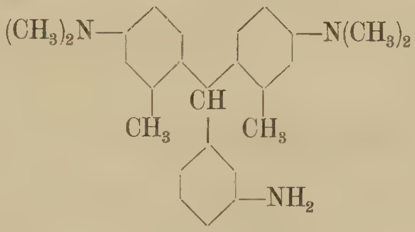
	Berechnet:	Gefunden:
N	9,43%	9,25%.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolyl und Anilin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und dann 1 g Anilin zugefügt. Die Kondensation verlief sehr langsam, denn nach fünftägigem Erwärmen auf dem Wasserbade war noch Hydrol nachzuweisen. Es wurden deshalb noch 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat

[1]) Escherich und Moest.

zugegeben, wodurch nach einem weiteren Tage Kondensation eintrat. Nach dem Entfernen des überschüssigen Anilins durch den Dampfstrom wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Tierkohle gekocht und aus dem mit Eis gekühlten Filtrat die Leukobase durch Ammoniak gefällt. Sie stellte ein hellblaues Pulver dar, das durch nochmaliges Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt war nicht scharf.



0,1017 g Substanz gaben bei 16° und 745 mm 9,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,26 %	11,15 %.

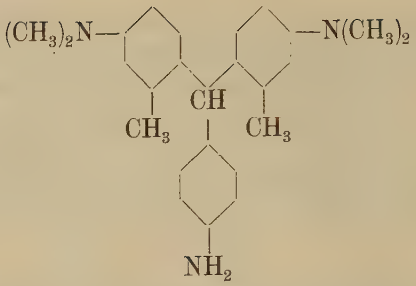
Bei der Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung entstand ein Farbstoff, dessen Lösung tannierte Baumwolle erdig Blau ohne besondere Intensität färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Anilin in Salzsäure.

Die Lösung von 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1 g Anilin in 1,96 g Salzsäure wurde mit 15 ccm Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach drei Stunden wurde an dem Ausbleiben der Hydrolprobe das Ende der Reaktion erkannt. Das überschüssige Anilin wurde im Dampfstrom entfernt und aus der mit Tierkohle gekochten Lösung unter Eiskühlung die Leukobase durch Ammoniak gefällt. Sie war ein weißes schwach bläulich angehauchtes Pulver, welches wie die vorhergehende Leukobase gereinigt wurde.

0,1505 g Substanz gaben bei 16° und 748 mm 14,6 ccm Stickstoff.

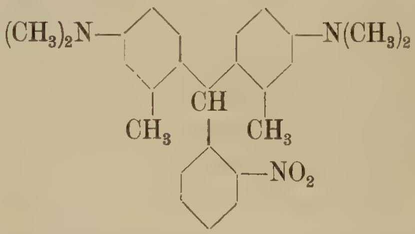
	Berechnet:	Gefunden:
N	11,26 %	11,1 %.



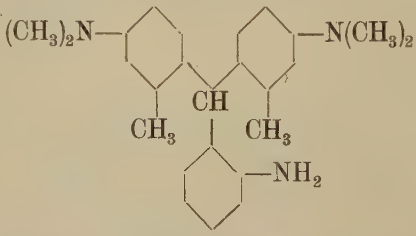
Bei Oxydation der Leukobase wurde ein Blau ohne besondere Intensität erzielt.

Darstellung von Tetramethyltriamidophenylditolylmethan.

Nach den Angaben Noeltings[1]) wurden 6 g Orthonitrobenzaldehyd, 15 g Dimethylmetatoluidin in 50 g Alkohol und 9 g konzentrierter Schwefelsäure kondensiert, wodurch die Nitroleukobase



erhalten wird. Dieselbe wurde mit Salzsäure und Zinkstaub reduziert zur entsprechenden Amidoleukobase.



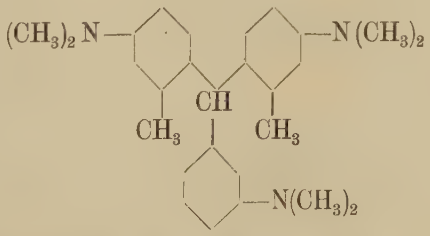
Noelting gibt an, daß obige Amidoleukobase leicht zersetzlich und nicht oxydierbar sei. Dieses kann ich jedoch nicht bestätigen; die Leukobase ist eine bräunlich weiße Substanz, die durchaus nicht zersetzlich ist. Aus verdünnter Essigsäure um-

1) Noelting, Ber. XXIV, 560.

kristallisiert ist sie fast rein weiß und besitzt einen Schmelzpunkt von 90°. Sie ist auch oxydierbar, gibt jedoch nur eine wenig intensive Farbstofflösung, die tannierte Baumwolle schwach grünlich mit erdigem Ton anfärbt. Oxydiert man die essigsaure Lösung der Orthoamidoleukobase, so ist die Farbstofflösung bei Zugabe von Bleisuperoxyd in der Kälte blau. Beim Erwärmen wird die Lösung mißfarben, in der Siedehitze grün, welche Farbe sie auch nach dem Erkalten beibehält. Diese grüne Lösung färbt tannierte Baumwolle wie schon erwähnt blau.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethylanilin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und hierauf mit 1,21 g Dimethylanilin auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation verlief sehr langsam und war erst nach Ablauf von mehreren Tagen beendet. Nach Entfernen des überschüssigen Dimethylanilins und Kochen mit Tierkohle wurde die Leukobase aus der salzsauren, mit Eis gekühlten Lösung durch Ammoniak als hellbraunes Pulver gefällt. Zur Reinigung wurde sie nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei 85°.



0,1834 g Substanz gaben bei 16° und 730 mm 17,0 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,5 %	10,32 %.

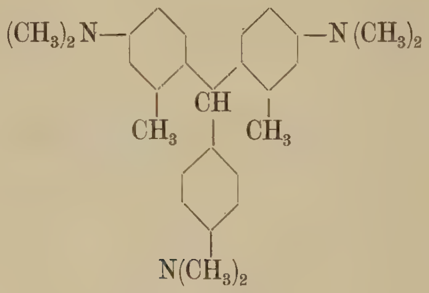
Durch Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd wurde ein Farbstoff erhalten, der tannierte Baumwolle blau ohne Intensität färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Dimethylanilin in Salzsäure.

I. 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol, 1,21 g Dimethylanilin wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst und mit 5 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser am Rückflußkühler erwärmt. Schon nach einer Stunde war die Kondensation beendet. Die Base wurde aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak als weißer Niederschlag erhalten.

II. Es wurden dieselben Mengen wie oben angewandt, nur wurde bei Abwesenheit von Alkohol kondensiert; die Dauer der Kondensation betrug ca. drei Stunden. Auch hier wurde die Leukobase durch Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak als weißes Pulver erhalten. Es läßt sich umkristallisieren aus Benzol und Ligroin. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, er liegt bei ca. 98°.

Von Noelting[1]) wurde diese Leukobase durch Kondensation von Dimethylparaamidobenzaldehyd mit Dimethylmetatoluidin erhalten.



0,1625 g Substanz gaben bei 16° und 730 mm 15,1 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,5%	10,4%.

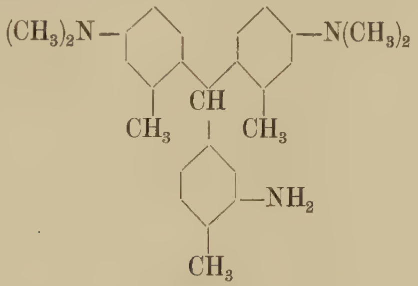
Die Leukobase lieferte bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mittelst Bleisuperoxyd einen Farbstoff, welcher tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle intensiv blau färbte.

---

[1]) Noelting, Ber. XXIV, 561

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

In 30 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol gelöst und 1,1 g Orthotoluidin zugefügt. Nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Das überschüssige Orthotoluidin wurde durch den Dampfstrom entfernt, mit Tierkohle gekocht und die Base aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung als brauner Körper erhalten. Er wurde durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. Der Schmelzpunkt lag bei 120°.



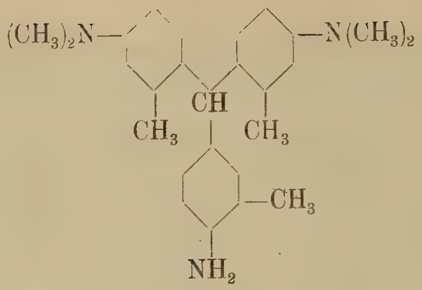
0,1323 g Substanz lieferten bei 16° und 755,5 mm 12,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %	10,8 %.

Durch Oxydation der Leukobase mit Bleisuperoxyd wurde ein schwaches Blaugrün erzielt.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthotoluidin in Salzsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,1 g Orthotoluidin wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst und das Ganze mit ca. 15 ccm Wasser verdünnt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation nach drei Stunden beendet. Durch Fällen der mit Tierkohle gekochten salzsauren Lösung in der Kälte mit Ammoniak fiel die Leukobase als hellgraues Pulver aus. Um sie zu reinigen, wurde sie aus ihrer benzolischen Lösung durch Ligroin gefällt. Der Schmelzpunkt war nicht scharf.



0,1255 g Substanz gaben bei 16° und 745 mm 11,7 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %	10,7 %.

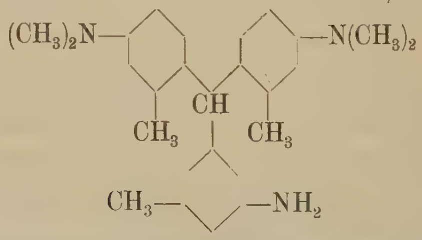
Die Leukobase lieferte bei der Oxydation einen Farbstoff, dessen Lösung tannierte Baumwolle schwach blau färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Zu der Lösung von 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurden 1,1 g Metatoluidin gegeben und acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Durch Ammoniak wurde die Leukobase als graues Pulver aus der salzsauren Lösung gefällt. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst und wieder mit Ligroin gefällt.

0,2001 g Substanz gaben bei 16° und 736 mm 18,95 ccm Stickstoff.

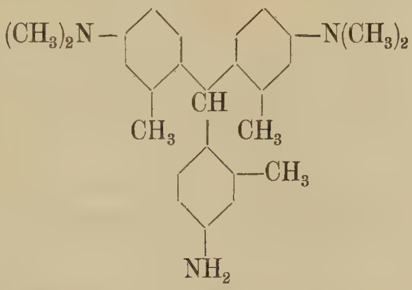
	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %	10,69 %.



Die Leukobase wurde mittelst Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung zum Farbstoff oxydiert, dessen Lösung tannierte Baumwolle schwach blau anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Metatoluidin in Salzsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,1 g Metatoluidin wurden in 1,96 Salzsäure gelöst, mit 15 ccm Wasser verdünnt und ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Hydrol war nach dieser Zeit vollständig verbraucht worden. Nach Entfernen des überschüssigen Metatoluidins und Kochen mit Tierkohle wurde die Leukobase aus der mit Eis gekühlten, salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt. Sie war von grüner Farbe und wurde aus Benzol und Ligroin gereinigt. Sie besaß einen Schmelzpunkt von 115°.



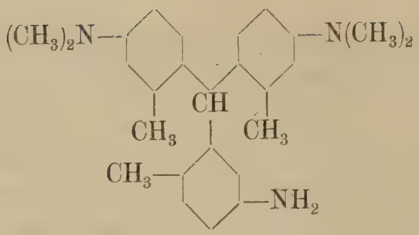
0,1201 g Substanz gaben bei 16° und 736 mm 11,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,72 %	10,85 %.

Die Leukobase wurde zum Farbstoff oxydiert, welcher tannierte Baumwolle ganz schwach blaugrün färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Paratoludin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,1 g Paratoluidin wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Durch Versetzen der mit Tierkohle gekochten salzsauren Lösung mit Ammoniak in der Kälte fiel die Leukobase als braunes Pulver aus. Um es zu reinigen, wurde es aus Benzol und Ligroin umkristallisiert.



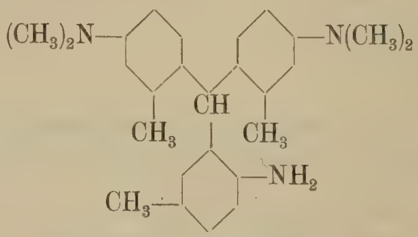
0,1341 g Substanz gaben bei 16° und 743,5 mm 12,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,85 %	10,9 %.

Die in essigsaurer Lösung zum Farbstoff oxydierte Leukobase färbte tannierte Baumwolle schwach grün.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in Salzsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst, 1,1 g Paratoluidin zugegeben, das Ganze mit 15 ccm Wasser verdünnt und 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dieser Zeit ausgeführte Hydrolprobe ergab dessen Abwesenheit. Aus der mit Eis gekühlten, salzsauren Lösung fiel auf Zugabe von Ammoniak die Leukobase als hellbrauner Niederschlag aus. Zur Reinigung wurde er in Benzol gelöst und durch Zusatz von Ligroin wieder gefällt. Der Schmelzpunkt war nicht scharf, die Base sinterte schon bei 62°.



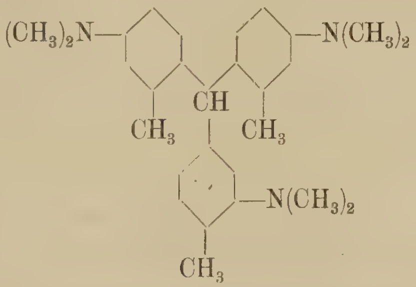
0,0894 g Substanz gaben bei 16° und 743,5 mm 8,55 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,85 %	11,0 %.

Der durch Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung erhaltene Farbstoff färbte tannierte Baumwolle schwach grünblau.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Dimethylorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Zu der Lösung von 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurden 1,4 g Dimethylorthotoluidin zugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach acht Stunden war die Kondensation beendet. Durch Versetzen der mit Tierkohle gekochten salzsauren Lösung mit Ammoniak in der Kälte wurde die Leukobase als hellbraunes Pulver erhalten. Um es in reinerem Zustande zu erhalten, wurde es aus seiner benzolischen Lösung mit Ligroin gefällt. Die Base sintert bei 98°, besitzt jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt.



0,1824 g Substanz gaben bei 17° und 745 mm 16,8 ccm Stickstoff.

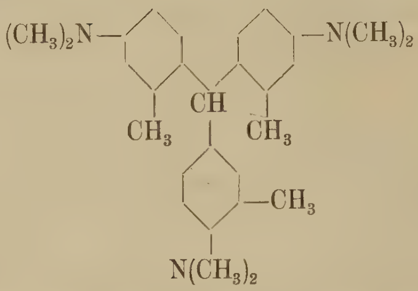
	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1 %	9,95 %.

Die Leukobase wurde in essigsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd zum Farbstoffe oxydiert. Die Lösung desselben färbte tanninbrechweinsteingebeizte Baumwolle schwach grün.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Dimethylorthotoluidin in Salzsäure.

In 1,96 g Salzsäure wurden 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol gelöst, 1,4 g Dimethylorthotoluidin zugefügt und nach dem Verdünnen mit 15 ccm Wasser drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Die Leukobase wurde aus der mit Tierkohle gekochten salzsauren, mit Eis gekühlten Lösung durch Ammoniak als grauweißer Niederschlag erhalten. Zur Reinigung wurde derselbe in Alkohol unter

Erwärmen gelöst, beim Erkalten desselben fiel sie wieder in fast weißen Flocken aus.



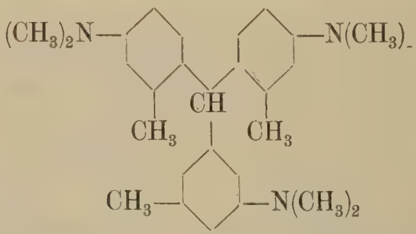
0,1190 g Substanz gaben bei 16° und 715 mm 10,45 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1 %	10,08 %.

Die Leukobase wurde mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydiert. Die Lösung des erhaltenen Farbstoffes färbte tannierte Baumwolle blau.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Dimethylmetatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,4 g Dimethylmetatoluidin wurden in 30 ccm Schwefelsäure gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation war erst nach Verlauf von 25 Stunden beendet. Aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung wurde die Leukobase durch Fällen mit Ammoniak als weißgrauer Körper erhalten. Derselbe wurde durch Lösen in Benzol und Fällen dieser benzolischen Lösung mit Ligroin gereinigt.



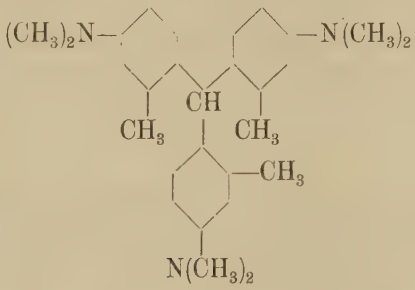
18,24 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 15,9 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1 %	10,0 %.

Die Leukobase wurde in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiert. Die Farbstofflösung färbte tannierte Baumwolle schwach hellblaugrün.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Dimethylmetatoluidin in Salzsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst, 1,4 g Dimethylmetatoluidin zugesetzt und noch mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Nach dem Kochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle fiel die Leukobase durch Ammoniak als weißgraues Pulver aus, welches aus Benzol und Ligroin gereinigt wurde. Die Leukobase wurde von Noelting[1]) durch Benzaldehydkondensation erhalten.



0,1832 g Substanz gaben bei 17° und 750 mm 14,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
10,1 %	10,3 %.

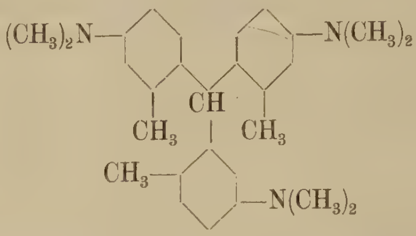
Bei Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, dessen Chlorzinkdoppelsalz glänzend rötlichblaue Kristalle waren. Ihre Lösung färbte tannierte Baumwolle blau.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Dimethylparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Lösung 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde noch mit 1,4 g Dimethylparatoluidin versetzt und 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

1) Noelting, Ber. XXIV, 561.

Nach dieser Zeit war die Kondensation beendet. Nach dem Aufkochen der salzsauren Lösung mit Tierkohle wurde aus der mit Eis gekühlten Lösung die Leukobase durch Ammoniak gefällt. Sie wurde aus Benzol und Ligroin umkristallisiert.



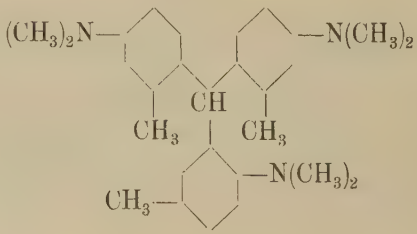
0,1256 g Substanz gaben bei 16° und 730 mm 11,1 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,01 %	9,9 %

Die Leukobase wurde mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydiert. Die Farbstofflösung färbte tannierte Baumwolle schwach blaugrün.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Dimethylparatoluidin in Salzsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst, hierauf 1,4 g Dimethylparatoluidin zugefügt und noch mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach fünfstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Aus der gekühlten salzsauren Lösung wurde die Leukobase durch Ammoniak in Form eines hellbraunen Niederschlags mit einem Stich ins Rötliche gefällt. Gereinigt wurde die Leukobase aus Benzol und Ligroin, der Schmelzpunkt war nicht scharf.



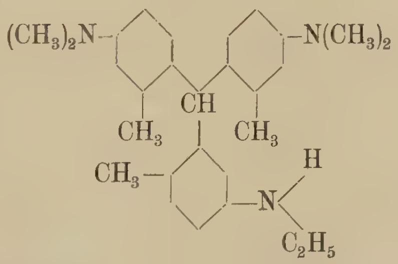
0,1101 g Substanz gaben bei 16° und 735,5 mm 9,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1 %.	10,0 %.

Durch Oxydation wurde ein schwaches Blau erzielt.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Monoäthylparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von 1,4 g Monoäthylparatoluidin auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation verlief sehr langsam, weshalb noch 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat zugegeben wurden. Durch Fällen der mit Tierkohle gekochten salzsauren Lösung mit Ammoniak in der Kälte wurde die Leukobase als hellgraues Pulver erhalten, welches durch nochmaliges Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt wurde.



0,1402 g Substanz gaben bei 16° und 735,5 mm 12,4 ccm Stickstoff.

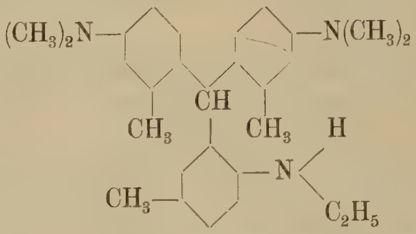
	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1 %	10,0 %

Die Leukobase wurde in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd zum Farbstoffe oxydiert. Seine Lösung färbte tannierte Baumwolle schwach grün.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Monoäthylparatoluidin in Salzsäure.

In 1,96 g Salzsäure wurden 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,4 g Monoäthylparatoluidin gelöst und hierauf mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach fünfstündigem Erwärmen auf dem

Wasserbade war die Kondensation beendet. Durch Ammoniak wurde die Leukobase als hellrötlichbraunes Pulver erhalten, welches durch Lösen in Benzol und Fällen aus dieser Lösung mit Ligroin gereinigt wurde.



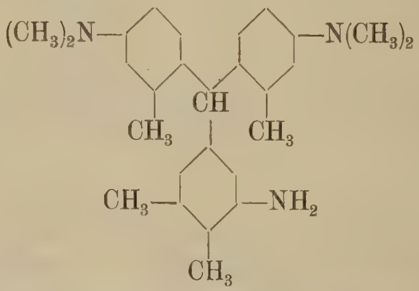
0,1813 g Substanz gaben bei 16° und 735 mm 16,1 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,1 %.	10,01 %.

Bei der Oxydation wurde ein schwaches Blaugrün erzielt.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthoxylidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Die Lösung von 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in konzentrierter Schwefelsäure wurde mit 1,25 g Orthoxylidin versetzt und acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung wurde die Leukobase durch Ammoniak als hellgraues Pulver gefällt, das aus Benzol und Ligroin umkristallisiert wurde.



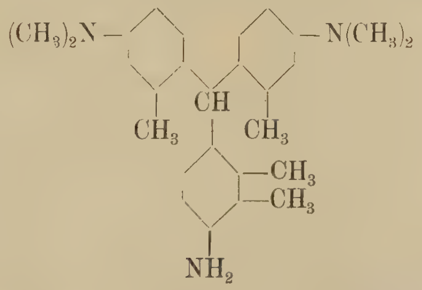
0,1440 g Substanz gaben bei 24° und 746 mm 13,55 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	10,49 %	10,40 %

Die Oxydation verläuft sehr schlecht, die Farbstofflösung ist schwach bräunlich gefärbt und weist soviel wie keinen Farbcharakter auf.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Orthoxylidin in Salzsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst, hierauf 1,25 g Orthoxylidin zugefügt und noch mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Die Leukobase wurde durch Fällen der gekühlten salzsauren Lösung mit Ammoniak als hellgrauer Niederschlag erhalten. Er löst sich leicht in Benzol und Toluol und wurde aus letzterem umkristallisiert.



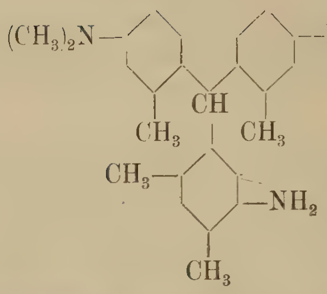
0,1080 g Substanz gaben bei 24° und 746 mm 10,15 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	10,49 %	10,38 %.

Bei der Oxydation der essigsauren Lösung der Leukobase mit Bleisuperoxyd wurde ein schwaches blaugrün erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metaxylidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach Zugabe von 1,25 g Metaxylidin auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation war nach 8 Stunden beendet. Die Leubobase wurde durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung als hellgraues Pulver gefüllt, welches sich aus Toluol und Ligroin umkristallisieren ließ.



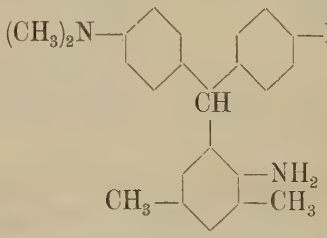
0,1920 g Substanz gaben bei 25 ° und 746 mm 18,05 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49 %	10,35 %

Die Leukobase lieferte bei der Oxydation eine schmutzige braune Farblösung ohne jegliche Intensität.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Metaxylidin in Salzsäure.

In 1,96 g Salzsäure wurden 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,25 g Metaxylidin gelöst und hierauf mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Durch Ammoniak wurde die Leukobase als hellrötlich, braunes Pulver erhalten, welche aus Benzol und Ligroin gereinigt wurde.



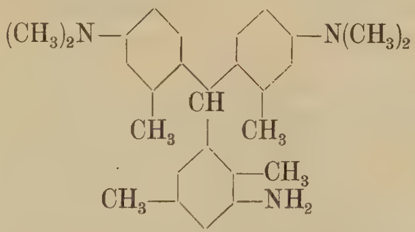
0,0864 g Substanz gaben bei 746 mm und 24 ° 8,15 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49 %.	10,41 %.

Bei der Oxydation der essigsauren Lösung mit Bleisuperoxyd entstand ein schwaches Hellgrün.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Paraxylidin in konzentrierter Schwefelsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol wurden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 1,25 g Paraxylidin zugegeben und acht Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Aus der gekühlten salzsauren Lösung wurde die Leukobase als hellbraunes Pulver gefällt, das aus Benzol und Ligroin gereinigt wurde.



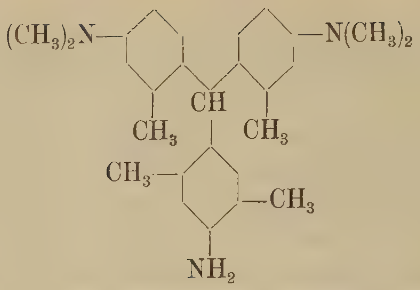
0,1209 g Substanz gaben bei 747 mm und 25° 11,4 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	10,49 %	10,35 %.

Bei der Oxydation der essigsauren Lösung der Leukobase mit Bleisuperoxyd wurde eine bräunliche Lösung ohne jede Intensität erhalten.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Paraxylidin in Salzsäure.

Zu der Lösung von 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in 1,96 g Salzsäure wurden 1,25 g Paraxylidin zugegeben und das Ganze mit 15 ccm Wasser verdünnt. Nach vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Kondensation beendet. Die Leukobase wurde aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak als olivengrüner Niederschlag erhalten, der sich aus Benzol und Ligroin umkristallisieren ließ.



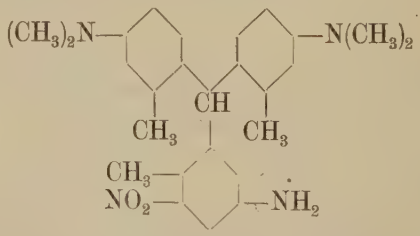
0,1728 g Substanz gaben bei 747 mm und 25° 16,25 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	10,49 %	10,43 %.

Bei Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd wurde ein schwaches Grün erzielt.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthonitroparatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

Zur Lösung von 2,7 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurden noch 1,52 g Orthonitroparatoluidin hinzugefügt und acht Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak wurde die Leukobase als gelbbraunes Pulver erhalten, welches sich aus Benzol und Ligroin umkristallisieren ließ.

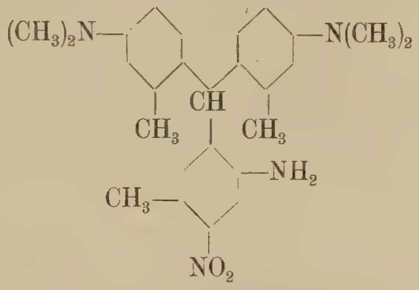


Bei der Oxydation entstand eine schmutziggelbbraune Lösung, die tannierte Baumwolle mit dieser Nüance anfärbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Orthonitroparatoluidin in Salzsäure.

2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol und 1,52 g Orthonitroparatoluidin wurden in 1,96 g Salzsäure gelöst und acht Stunden

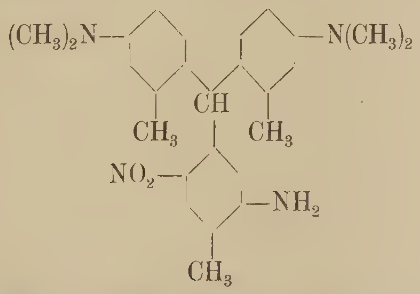
auf dem Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammoniak unter Eiskühlung versetzt, wodurch die Leukobase als olivengrüner Körper erhalten wurde, welcher aus Benzol und Ligroin gereinigt wurde.



Bei der Oxydation wurde ein Farbstoff erhalten, welcher tannierte Baumwolle schwach blaugrün färbte.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Paranitroorthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

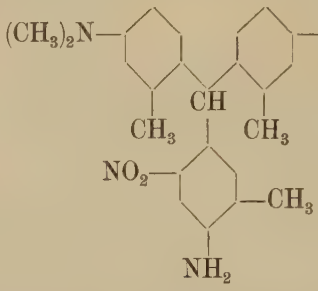
Die Lösung von 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure wurde mit 1,52 g Paranitroorthotoluidin versetzt und mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendeter Kondensation wurde die salzsaure Lösung mit Tierkohle gekocht und nach dem Erkalten die Leukobase durch Ammoniak als gelbbraunes Pulver gefällt. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst und hieraus mit Ligroin wieder gefällt.



Die Farbstofflösung hatte dieselbe mißfarbene Nüance wie die des analogen Kondensationsproduktes mit Orthonitroparatoluidin.

Kondensation von Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paranitroorthotoluidin in Salzsäure.

Die Lösung von 2,97 g Tetramethyldiamidoditolylhydrol in 1,96 g Salzsäure wurde mit 1,52 g Orthonitroparatoluidin und 15 ccm Wasser 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach welcher Zeit die Kondensation beendet war. Aus der mit Eis gekühlten salzsauren Lösung fiel die Leukobase durch Ammoniak als olivengrünes Pulver aus, welches sich aus Benzol und Ligroin umkristallisieren ließ.



Durch Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd entstand ein schwaches Blaugrün.

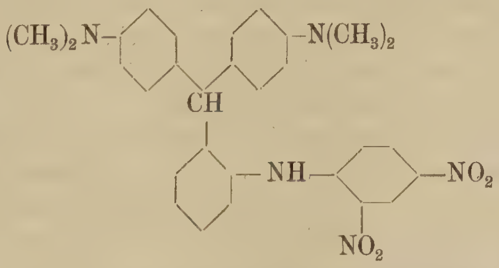
Einwirkung von 1, 2, 4 Chlorbinitrobenzol auf verschiedene Leukobasen.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf die Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in konzentrierter Schwefelsäure.

3,4 g der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in konzentrierter Schwefelsäure und 2 g Chlorbinitrobenzol wurden in absolutem Alkohol gelöst und $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Zur Bindung der dabei freiwerdenden Salzsäure wurde noch die berechnete Menge Natriumacetat zugegeben. Beim Erkalten scheidet sich der Dinitrophenylkörper als dunkelrotes Pulver ab. Der Schmelzpunkt lag bei 154°, war aber nicht ganz scharf.

0,0849 g gaben bei 20° und 746 mm 10,3 ccm Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
N	13,62 %	13,69 %.



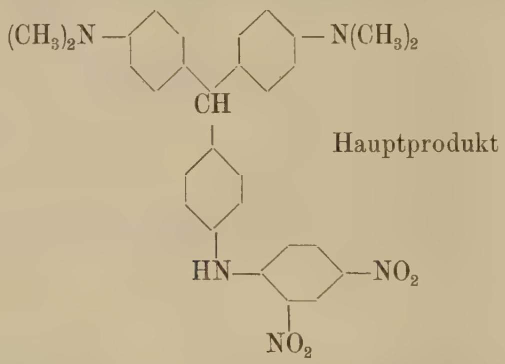
Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel beim Stehen ein orangegelbgefärbter Körper vom Schmelzpunkt 171° aus, welcher wohl die Orthoverbindung vorstellt; wie in der Einleitung des Näheren schon klargelegt wurde, ist ja der angewandte Leukokörper kein

einheitlicher, sondern enthält gleichzeitig Para-, Meta- und Orthoamidoverbindung.

Wenn der Nitroleukokörper in der üblichen Weise mit Bleisuperoxyd oxydiert wird, verdickt das Ganze. Beim Verdünnen mit Wasser findet weitgehende Hydrolyse statt.

Einwirkung von Chlorbinitrobenzol auf die Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Salzsäure.

Der Dinitrophenylkörper wurde analog dem vorigen hergestellt und war ein rotbraunes Pulver. Zur Reinigung wurde es in Salzsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt.



Zur Oxydation wurde die Leukobase in Eisessig gelöst und mit Wasser verdünnt, wodurch Hydrolyse eintrat. Durch Zusatz von Eisessig wurde dieselbe wieder aufgehoben. Bei Zugabe von Bleisuperoxyd und darauffolgendem Erwärmen trat wie bei der vorgehenden Leukobase Verdickung ein.

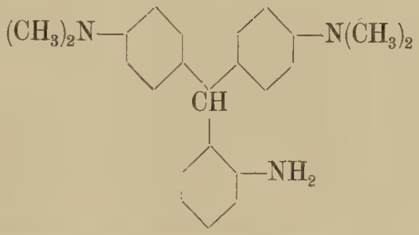
Die Nitroleukokörper, gleichviel herrührend von der Salz- oder Schwefelsäurekondensation, in verdünnter Salzsäure gelöst geben eine gelbe Lösung, die tannierte Baumwolle anfärbt und zwar Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin in Schwefelsäure stark grünlichgelb, in Salzsäure mehr reingelb.

Um zu den reinen Ortho-, Meta- und Paraamidodinitrophenylleukokörpern zu gelangen, wurden nach dem von Otto Fischer[1])

[1]) O. Fischer u. C. Schmidt, Ber. XVII, 1891.

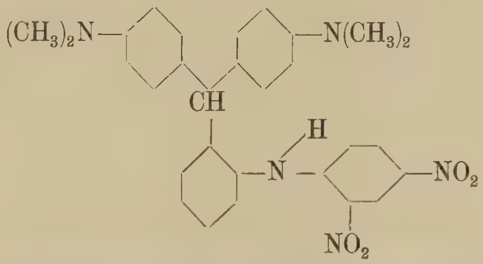
angegebenen Vorschriften die Nitrobenzaldehydkondensationen ausgeführt, und die Nitroleukokörper zu den entsprechenden Amidoleukokörpern reduziert.

Die Verbindung



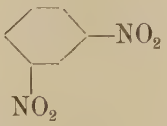
soll der Kürze halber als Ortholeukokörper bezeichnet werden.

Kondensation des Ortholeukokörpers mit Chlorbinitrobenzol.

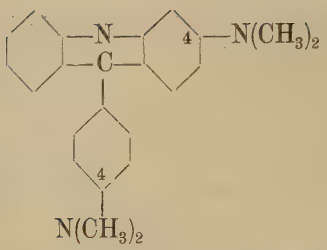


Das Kondensationsprodukt ist ein gelbroter Körper. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd tritt ebenfalls Verdickung ein. Die salzsaure Lösung der Leukobase ist gelb und färbt tannierte Baumwolle ziemlich reingelb an.

Das merkwürdige Verhalten dieses Ortholeukokörpers hat vielleicht darin seinen Grund, daß bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd der Rest



zunächst abgespalten wird und es entsteht ein tetramethyliertes Chrysanilin,

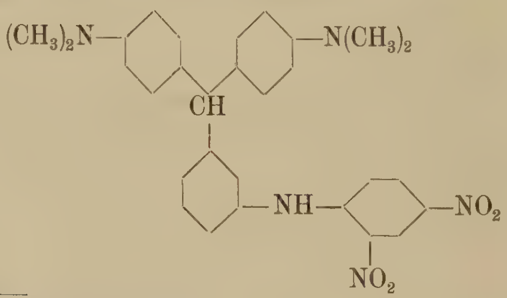


wie es C. Schmidt[1]) durch Oxydation der Orthoamidoleukobase für sich durch Schmelzen mit sirupförmiger Arsensäure bei 160 bis 170° gewonnen hat. Das Chrysanilin selbst haben O. Fischer und Körner[2]) so aus Orthoamidodiparaamidotriphenylmethan erhalten.

Der Abspaltung der Dinitrophenylgruppe entspricht genau das Verhalten des Acetylderivates des Orthoamidotetramethylparaamidotriphenylmethans, welches, wie C. Schmidt angibt, bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd die Acetylgruppe eliminiert.

Es sei hier noch bemerkt, daß C. Schmidt[3]) angibt, daß die Oxydation des Orthoamidotetramethyldiamidotriphenylmethans zum Karbinol durch Anwendung von Blei- oder Mangansuperoxyd nicht gelänge. Es werde kein Farbstoff erhalten, sondern nur eine vorübergehend blaue Färbung. Wohl aber lasse sich die alkoholische Lösung mit Chloranil oxydieren zu einem intensiven Blau. Letzteres ist richtig, ersteres Irrtum. Ich erhielt den Farbstoff anstandslos durch Oxydation mit Bleisuperoxyd.

Kondensation des Metaamidoleukokörpers mit Chlorbinitrobenzol.

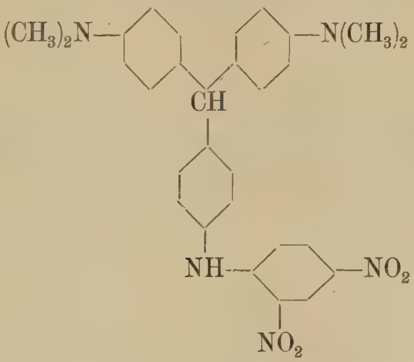


[1]) Schmidt, Diss. p. 23.
[2]) O. Fischer und Körner, Ber. XVII, 208.
[3]) C. Schmidt, Diss. p. 28.

Die neue Verbindung ist ein cochenillefarbener Körper.

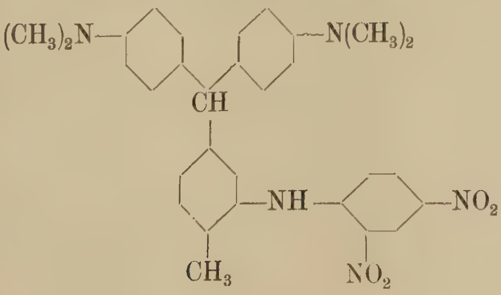
Um ihn zu oxydieren, wurde er in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Wasser verdünnt (die Lösung hydrolisiert nicht) und mit Bleisuperoxyd oxydiert. Es entstand eine smaragdgrüne Lösung, die keine Spur von Verdickung zeigt. Der mit Kochsalz ausgesalzene Farbstoff stellt rotglänzende Kristalle dar. Tannierte Baumwolle wird gelbstichig grün angefärbt. Die salzsaure Lösung der Metanitroleukobase färbt tannierte Baumwolle reingelb.

Kondensation des Paraamidoleukokörpers mit Chlorbinitrobenzol.



Die Chlorbinitroverbindung ist eine gelbbraune Substanz, bei der Oxydation tritt wiederum Verdickung ein. Ihre salzsaure Lösung färbt tannierte Baumwolle schwach schwefelgelb.

Kombination der Leukobase aus Orthotoluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol.



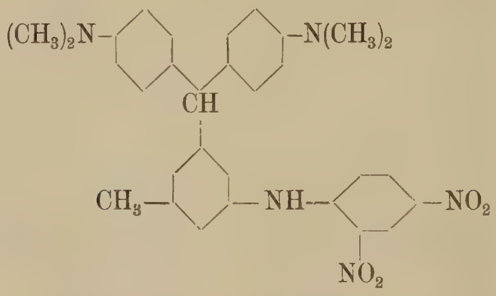
5,4 g Leukobase wurden mit 3 g Chlorbinitrobenzol und 35 ccm Alkohol drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird der feste Teil filtriert, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt. Bei 100° getrocknet, stellt die Verbindung einen rotbraunen Körper dar, die Ausbeute betrug 4,2 g.

0,0629 g Substanz gaben bei 14° und 738 mm 7,25 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
N	13,33%	13,20%.

Die Nitroleukobase in der üblichen Weise mit Bleisuperoxyd oxydiert gibt einen brauchbaren grünen Farbstoff.

Kombination der Leukobase aus Metatoluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol.



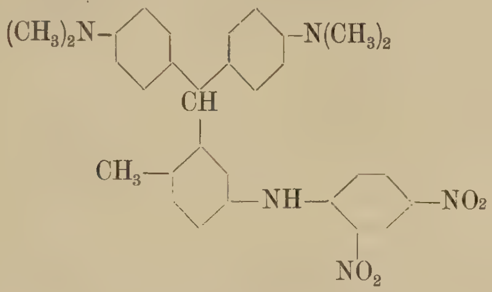
Kombiniert wurden 1,75 g Leukobase mit 1,01 g Chorbinitrobenzol in 20 ccm absolutem Alkohol bei Gegenwart von 0,66 g Natriumacetat. Die Dinitrophenylleukobase war ein gelbbrauner Körper vom Schmelzpunkt 200—201°.

Bei der Oxydation ihrer essigsauren Lösung mit Bleisuperoxyd entstand ein intensives, jedoch erdiges Grün. Die salzsaure Lösung der Leukobase färbte tannierte Baumwolle im stark sauren Bade zitronengelb.

0,0944 g gaben bei 15° und 740 mm 10,88 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33%	13,25%.

Kombination der Leukobase aus Paratoluiden und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol.



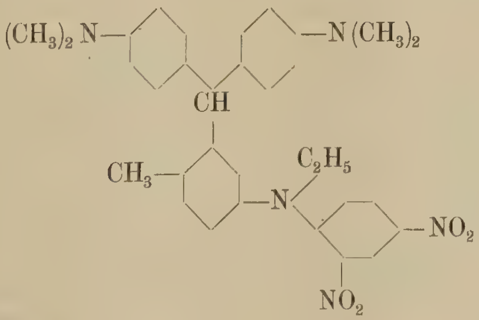
Die Leukobase aus Hydrol und Paratoluidin [1]) in konzentrierter Schwefelsäure wird wie in den übrigen Fällen mit Chlorbinitrobenzol kombiniert. Das Kondensationsprodukt besitzt eine dunkelrote Farbe. Es wurde aus Toluol und Ligroin umkristallisiert.

0,1737 g gaben bei 19° und 753 mm 21,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33 %	13,35 %

Durch Oxydation wurde ein brauchbarer Farbstoff, ein sehr intensives Grün gewonnen.

Kombination der Leukobase aus Monäthylparatoluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol.



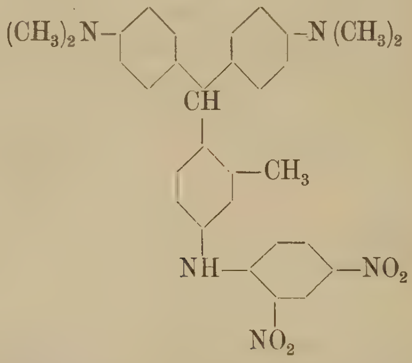
---

1) D.R.P. 54113 Frdl. II. p. 30.

3,9 g der Leukobase aus Monoäthylparatoluidin mit Hydrol in konzentrierter Schwefelsäure wurden mit 2 g Chlorbinitrobenzol und 25 ccm Alkohol 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Die sich ausscheidenden braunen Kristallkrusten werden in heißer verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und mit Alkali gefällt. Die Nitroleukobase ist bei 100° getrocknet ein rostbrauner Körper; die Ausbeute betrug 2,3 g.

Die essigsaure Lösung der Leukobase wurde mit Bleisuperoxyd oxydiert und der Farbstoff mit gesättigter Kochsalzlösung ausgesalzen. Seine Lösung färbt tannierte Baumwolle intensiv grün.

Kombination der Leukobase aus Metatoluidin und Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure mit Chlorbinitrobenzol.



Das Dinitrophenylprodukt wurde analog den vorhergehenden dargestellt. Es stellt einen rotbraunen Körper vom Schmelzpunkt 197° dar. Bei der Oxydation der essigsauren Lösung wird ein intensives erdiges Grün erzielt, welches fast genau so wie das entsprechende Schwefelsäurekondensationsprodukt nüanciert ist.

Die Kondensationsprodukte von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Ortho- und Paratoluidin in Salzsäure lassen sich mit Chlorbinitrobenzol nicht kombinieren.

Kombination von 2,4 Dinitrophenylorthotoluidin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol.

In 30 ccm Schwefelsäure wurden 1,5 g Tetramethyldiamidobenzhydrol und 1,5 g 2,4 Dinitrophenylorthotoluidin eingetragen.

Nach 6stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war kein Hydrol mehr nachzuweisen. Die Leukobase wurde aus der salzsauren Lösung als vollständig schwarzes Pulver gefällt; sie hätte eigentlich dasselbe Aussehen haben müssen wie das Kombinationsprodukt der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Orthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol; daß sie mit diesem nicht identisch, und die Kondensation nicht so verlaufen ist, wie eigentlich erwartet ist, läßt auch das Resultat einer Stickstoffbestimmung erkennen.

0,0762 g gaben bei 20° und 749 mm 8,2 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,33 %	12,28 %.

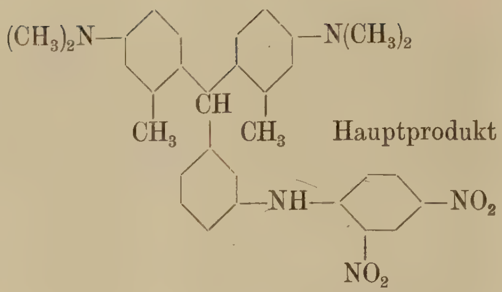
Daß jedoch Kondensation zum Teil eingetreten ist, läßt sich daraus ersehen, daß bei der Oxydation eine grüne Farbstofflösung erhalten wurde.

In ganz analoger Weise wurden 2,4 Dinitrophenylmetatoluidin, 2,4 Dinitrophenylparatoluidin und 2,4 Dinitromethyldiphenylamin mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in konzentrierter Schwefelsäure kondensiert. Alle lieferten schwarze Leukobasen, welche unrichtige Analysenresultate ergaben.

Die vier letzt genannten Körper, 2,4 Dinitrophenylorthotoluidin wurden auch mit Tetramethyldiamidobenzhydrol in Salzsäure zu kombinieren versucht. Es trat hier überhaupt keine Kondensation ein.

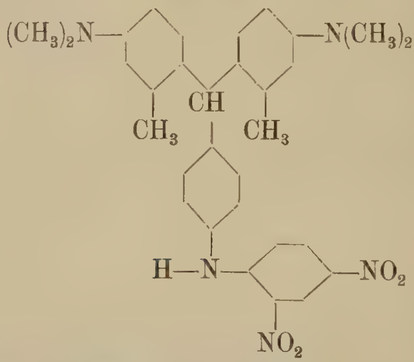
Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol.

Äquimolekulare Mengen der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol mit Anilin in Schwefelsäure und Chlorbinitrobenzol wurden 3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Die erhaltene Dinitrophenylleukobase war ein braunroter Körper.



Bei der Oxydation der essigsauren Lösung der Leukobase mit Bleisuperoxyd trat keine Verdickung ein, es wurde eine Farbstofflösung erhalten, welche tannierte Baumwolle schwach erdig grün färbte.

Kombination der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in Salzsäure mit Chlorbinitrobenzol.

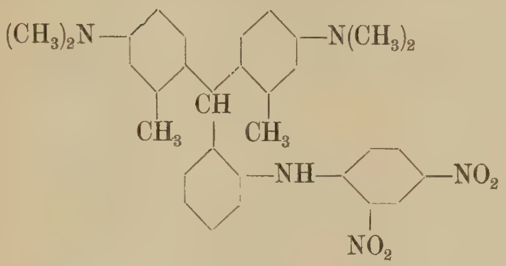


Die Leukobase wnrde analog der vorigen dargestellt. Bei der Oxydation trat ebenfalls keine Verdickung ein, tannierte Baumwolle wurde schwach blau gefärbt.

Um auch hier zu den reinen Ortho- Meta- und Parakörpern zu gelangen, wurden nach dem von Otto Fischer[1]) angegebenen Verfahren die Nitrobenzaldehydkondensationen ausgeführt, und die entstandenen Nitroleukokörper zu den entsprechenden Amidverbindungen reduziert.

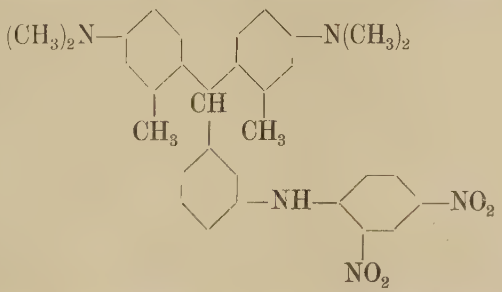
[1]) O. Fischer und Schmidt, Ber. XVII, 1891.

Kondensation des Ortholeukokörpers mit Chlorbinitrobenzol.



Die Kondensation wurde wie in den vorhergehenden Fällen ausgeführt. Die Dinitrophenylleukobase besitzt eine rotbraune Farbe. Ihre essigsaure Lösung hydrolisiert beim Verdünnen mit Wasser und verdickt bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd nicht. Der resultierende Farbstoff färbt tannierte Baumwolle schmutzig grün.

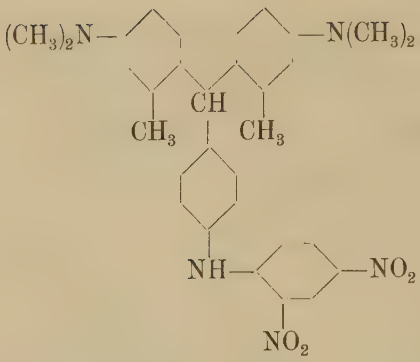
Kombination des Metaleukokörpers mit Chlorbinitrobenzol.



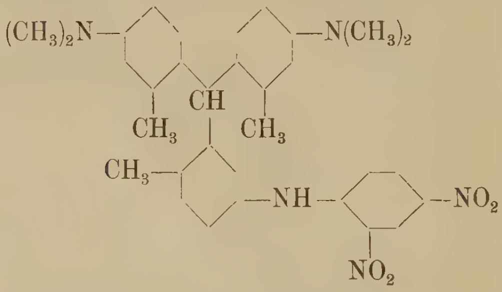
Der Dinitrophenylkörper besitzt rotbraune Farbe, verdickt beim Oxydieren in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd nicht und liefert hierbei ein ganz schwaches Grün.

Kombination des Paraleukokörpers mit Chlorbinitrobenzol.

Man erhält den Leukokörper als braunes Pulver. Die essigsaure Lösung hydrolisiert beim Verdünnen mit Wasser, bei der Oxydation tritt keine Verdickung ein. Es entsteht ein Farbstoff, dessen Lösung tannierte Baumwolle mit einem stumpfen Grün anfärbt.



Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Paratoluidin in Schwefelsäure mit Chlorbinitrobenzol.



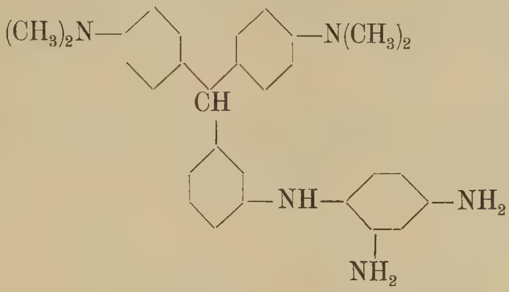
Obige Leukobase ist ein gelber Körper, welcher keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigt.

0,0912 g gaben bei 20° und 746 mm 9,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,28 %	12,06 %.

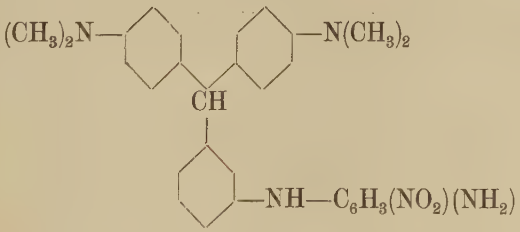
Bei Oxydation der Leukobase in essigsaurer Lösung wurde ein Farbstoff erzielt, welcher tannierte Baumwolle schwach gelbgrün färbte. Wurde in salzsaurer Lösung oxydiert, so war die Nüance fast reingelb.

Reduktion der Dinitrophenylleukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.



Die salzsaure Lösung der Dinitrophenylleukobase wird mit Zinkstaub reduziert, und die schwachgelbe Lösung mit überschüssiger Natronlauge gefällt. Man erhält die Leukobase als kakaofarbenes Pulver.

2,3 g wurden in Salzsäure gelöst und mit der berechneten Menge Bleisuperoxydpaste oxydiert. Es stellte sich heraus, daß überoxydiert war. Es wurde nun angenommen, daß die Leukoverbindung noch eine unreduzierte Nitrogruppe enthalte,

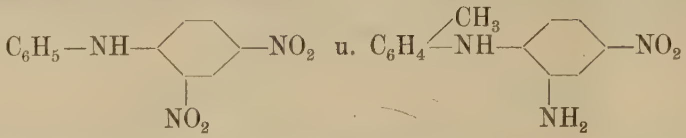


und die Oxydation auf Grund dieser Annahme so geleitet, daß 2,5 g Leukobase mit der oben angewandten Menge Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung oxydiert wurden. Man erhält eine äußerst intensive blaugrüne Farbstofflösung. Tannierte Baumwolle wurde in saurem Bade blaugrün angefärbt. Analysenrein konnte die Nitroamidoleukoverbindung nicht erhalten werden.

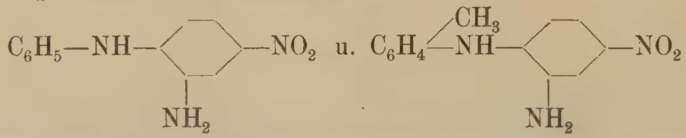
Ohne vorerst den Beweis erbringen zu können, wurde angenommen, daß die zur Imidogruppe paraständige Nitrogruppe Reduktion erfahren hat. Die Höchster Farbwerke[1]) wiesen nach,

[1]) D.R.P. 85388. Frdl. IV. 77.

daß sich in den Kondensationsprodukten aus Chlorbinitrobenzol und Anilin und Orthotoluidin



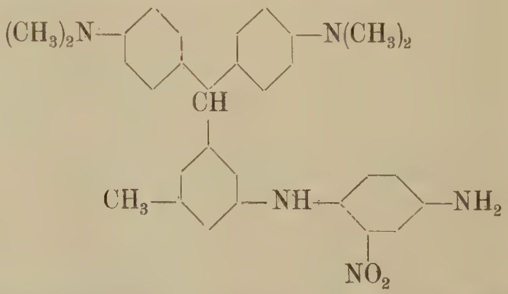
bei der Behandlung mit alkalischen Reduktionsmitteln wie Schwefelammonium oder Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung die der Imidgruppe benachbarte Nitrogruppe glatt reduzieren lasse zu der entsprechenden Nitroamidobase.



Aus diesem Umstand wurde angenommen, daß hier in saurer Lösung die andere Nitrogruppe reduziert wurde, wenn auch der Beweis noch nicht erbracht werden kann. Jedenfalls soll auch die Reduktion mit alkalischen Reduktionsmitteln zur Ausführung kommen.

Reduktion der Dinitrophenylleukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Metatoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.

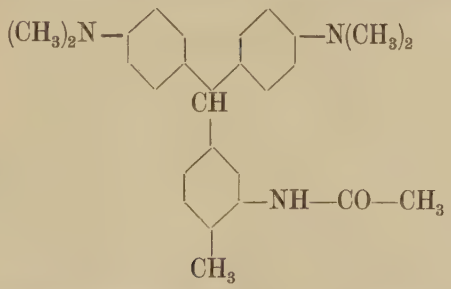
Die Dinitrophenylleukobase wird in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Zinkstaub reduziert, bis Entfärbung eintritt. Durch Überschuß von Alkali erhält man die Leukobase



als braunen Körper. Er wurde wie das entsprechende Paratoluidinkondensationsprodukt unter der Annahme einer reduzierten Nitro-

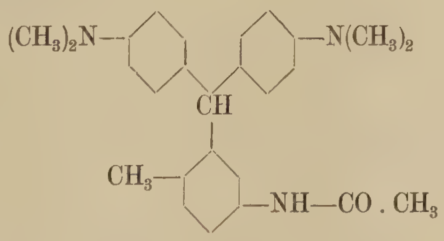
gruppe oxydiert. Der Farbstoff wurde mit Kochsalz ausgesalzen, seine Lösung färbte tannierte Baumwolle stahlblau.

Acetylierung der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure.



3,6 g Leukobase wurden in 5 ccm Eisessig in der Wärme gelöst, 1,2 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben und das gebildete Acetylprodukt ohne weitere Isolierung mit Bleisuperoxyd oxydiert. Der Farbstoff wurde in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes gefaßt; bei 100° getrocknet ist er ein rotbrauner Körper, dessen Lösung tannierte Baumwolle grün anfärbt.

Auf analoge Weise wurde die acetylierte Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure hergestellt.

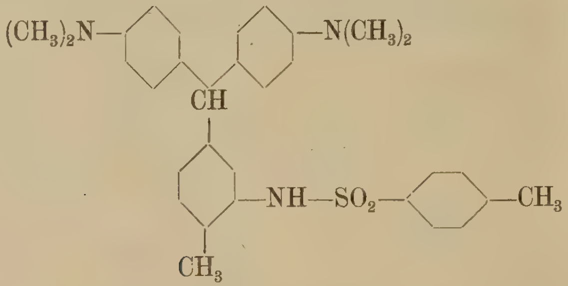


Bei der Oxydation führt sie zu einem Grün.

Kondensation der Leukobase aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Orthotoluidin in konzentrierter Schwefelsäure mit Paratoluolsulfochlorid.

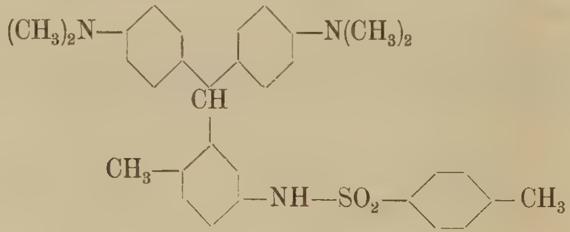
3,6 g Leukobase werden in 25 ccm Alkohol in der Wärme gelöst, 2,2 g Paratoluolsulfochlorid und 1,5 g festes Natriumacetat

zugegeben und am Rückflußkühler erwärmt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird die Base in Salzsäure gelöst und mit Natronlauge gefällt. Bei 100° getrocknet, erhält man eine grünlichweiße Leukoverbindung.



Aus der mit Bleisuperoxyd oxydierten Lösung der Leukobase wurde der Farbstoff in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes isoliert. Tannierte Baumwolle wird grün gefärbt.

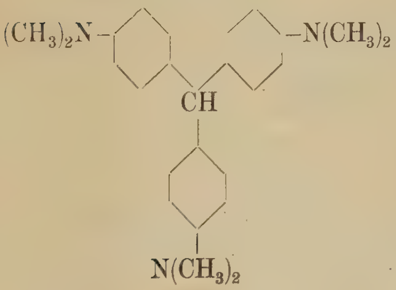
Ebenso verhält sich die aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Paratoluidin in konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Leukobase bei der Kombination mit Paratoluolsulfochlorid.



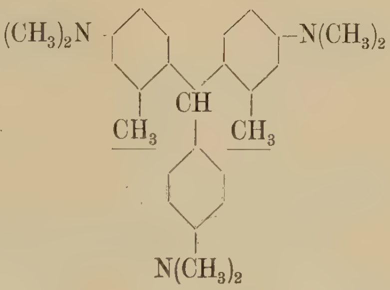
Zusammenfassung.

I. Gewinnung des Tetramethyldiamidoditolylhydrols

II. In Triphenylmethanderivaten mit drei zum Methankohlenstoff paraständigen Dimethylamidogruppen bedeutet das Hinzutreten zweier orthoständiger Methylgruppen eine Verschiebung nach Reinblau [1]).



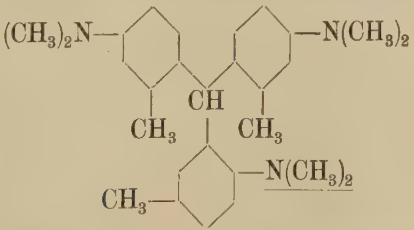
Violett



Reinblau

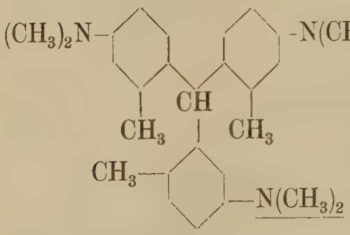
III. Nehmen von den 3 Dimethylamidogruppen nur 2 Parastellung zum Fundamentalkohlenstoff ein und ist die dritte

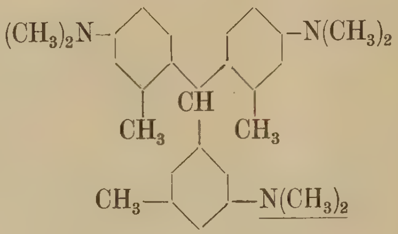
a) in Orthoposition, so bedeutet das Hinzutreten einer dritten Methylgruppe in Metastellung zum Methankohlenstoff eine Schädigung der Intensität des Farbstoffes.

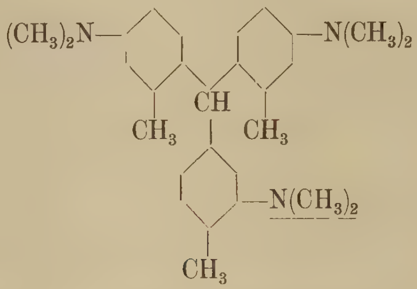


1) Sämtliche Ausfärbungen wurden mit 1 % igen Farbstofflösungen hergestellt, um einen genauen Maßstab für die Intensität zu erhalten.

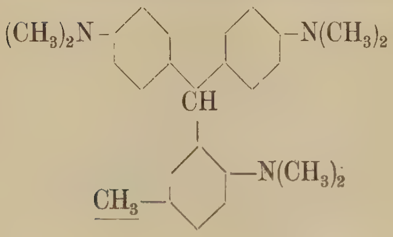
b) in Metaposition, so ist mit dem Hinzutreten einer dritten Methylgruppe, gleichviel ob in Ortho-, Meta- oder Parastellung eine Schädigung des Farbcharakters verknüpft.

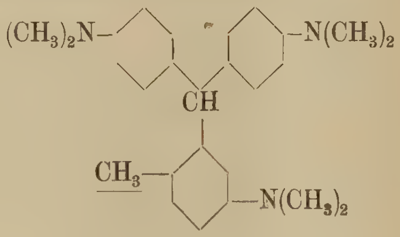


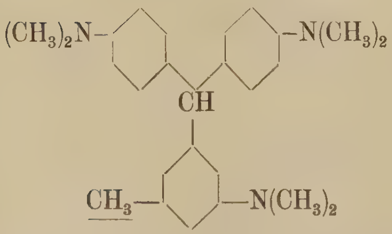


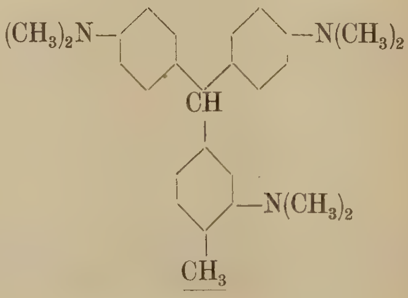


IV. Die in III a u. b erhaltenen Farbstofflösungen mit denen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol erzeugten verglichen,





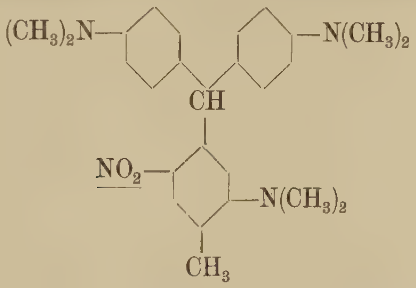




weisen durchweg eine Verschlechterung des Farbcharakters und Verminderung der Intensität auf. Dasselbe ist zu konstatieren, wenn statt der Toluidine die homologen Xylidine zur Anwendung gelangen.

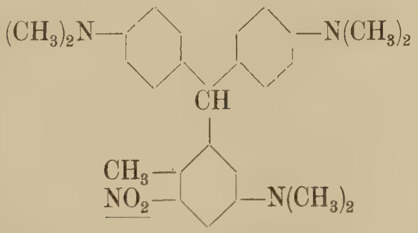
V. Wirkung einer Nitrogruppe bei gleichzeitiger Anwesenheit von Methyl- und Dimethylamidogruppen in demselben Kern.

a) Nitrogruppe in Orthostellung zum Methankohlenstoff



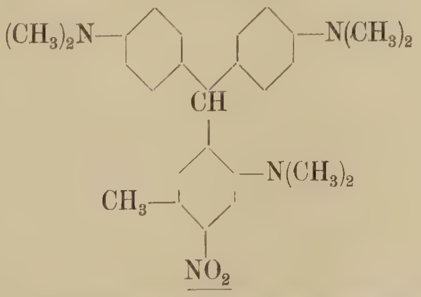
Der Ton wird von Dunkelgrün nach Hellgrün gezogen.

b) Nitrogruppe metaständig



Der Farbton wird von intensiv Blaugrün nach Hellblaugrün herabgemindert.

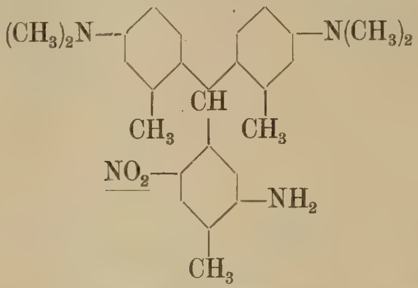
c) Nitrogruppe paraständig



Der Ton wird von rotstichig Blau nach Reinblau gezogen.

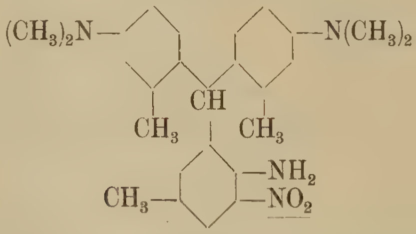
VI. Dieselben Verhältnisse übertragen auf Triphenylmethanderivate, die außerdem noch zwei Methylgruppen in Orthostellung zum Methankohlenstoff enthalten, führten zu folgenden Ergebnissen:

a) Nitrogruppe orthoständig



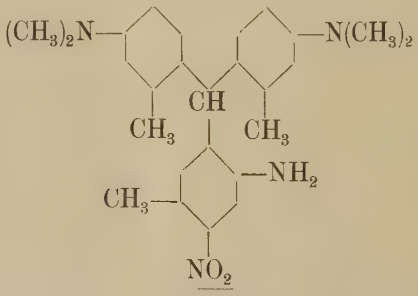
Es resultiert eine schwach bräunliche Farbstofflösung. Die Nitrogruppe besitzt nicht mehr den Einfluß, den sie sonst ausübt.

b) Nitrogruppe metaständig



Die metaständige Nitrogruppe übt keinen wahrnehmbaren Einfluß aus.

c) Nitrogruppe paraständig



Die Intensität wird etwas herabgemindert.

VII. Die nach VI a, b und c erzeugten Färbungen mit denen aus Tetramethyldiamidobenzhydrol verglichen, zeigen ebenfalls wieder bedeutende Verschlechterung des Farbcharakters.

VIII. Die Kondensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin verläuft in 2 Richtungen, es entsteht die Para- und Ortholeukoverbindung, erstere als Hauptprodukt; in konzentrierter Schwefelsäure entsteht der Ortho-, Meta- und Paraleukokörper, ersterer als Hauptprodukt. Aus Tetramethyldiamidoditolylhydrol und Anilin in Salzsäure entsteht die Ortho- und als Hauptprodukt die Paraverbindung, in Schwefelsäure vorwiegend die Metaverbindung, in zweiter Linie der Ortholeukokörper; jedenfalls entstand auch die Paraleukobase, die sich jedoch wahrscheinlich wegen der großen Ähnlichkeit der sich aus ihr ergebenden Farbstofflösung mit der aus der Orthoverbindung resultierenden der Beobachtung entzog.